

SÉRIE A,
N° 2939
N° D'ORDRE :
3831

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ ACCARY

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DIFFUSION DANS LES LAITONS α AU MOYEN DES
MÉTHODES D'ÉVAPORATION OU DE CONDENSATION DU ZINC.
INFLUENCE DU SENS DE DIFFUSION ET DE LA PRÉSENCE
D'IMPURETÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 Décembre 1955 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON *Président.*
J. WYART }
J. BENARD } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1957

SÉRIE A,
N° 2959
N° D'ORDRE :
3831

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ ACCARY

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DIFFUSION DANS LES LAITONS α AU MOYEN DES
MÉTHODES D'ÉVAPORATION OU DE CONDENSATION DU ZINC.
INFLUENCE DU SENS DE DIFFUSION ET DE LA PRÉSENCE
D'IMPURETÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 Décembre 1955 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON *Président.*
J. WYART }
J. BENARD } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1957



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. PÉRES.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
ROBERT LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
PÉRES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
JACQUES BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{lle} JOLIOT-CURIE.....	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	JUNG.....	T	Pétrographie.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie (M. P. C.).
WYART.....	T	Minéralogie.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
TESSIER.....	T	Zoologie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL.....	T	Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	MAY.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	FELDMANN.....	T	Biologie (P. C. B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	GUINIER.....	T	Physique (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	JOST.....	T	Biologie (P. C. B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
KASTLER.....	T	Physique.	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathématiques de la physique.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
RIVIERE.....	T	Géologie (S. P. C. N.).	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).	NORMANT.....	T	Chimie (P. C. B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BENARD.....	T	Chimie (P. C. B.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DUGUE.....	T	Statistiques mathématiques.
MAX MORAND.....	T	Physique.	GÉLOSO.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
SOLEILLET.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
DANJON.....	T	Astronomie.	MARECHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD.....	T	Botanique.
			DESTRIAU.....	T	Physique (M. P. C.).
			M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
			SALEM.....	T	Mathématiques générales.
			ESCLANGON.....	T	Physique (P. C. B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire Général..... CH. MONIER.

A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON,
MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

HOMMAGE RESPECTUEUX
ET PROFONDÉMENT RECONNAISSANT

A MES PARENTS

PRÉFACE

L'étude des phénomènes de diffusion présente un très grand intérêt. Au laboratoire de Vitry, la diffusion avait déjà fait l'objet de nombreuses recherches à propos de l'oxydation des métaux, tout récemment à propos de l'interface métal-oxyde, et également dans le cas du vieillissement des alliages légers.

Dans le cadre des recherches que nous effectuons dans ce laboratoire sur les propriétés des métaux très purs et sur l'influence des impuretés, j'avais proposé à M. Accary d'étudier le rôle des éléments étrangers dans ce qu'il est convenu d'appeler l'« effet Kirkendall-Smigelskas » dans le cas de la diffusion entre le laiton et le cuivre. Ces auteurs avaient déjà montré que des repères, insérés à l'intérieur d'une soudure cuivre-laiton α , se déplacent vers le laiton au cours de la diffusion, et ils ont attribué ce phénomène particulièrement remarquable à la différence des vitesses de diffusion du cuivre et du zinc. En effet, comme ce dernier élément diffuse plus vite que le cuivre, il en résulte que certains nœuds du réseau primitif du laiton se trouvent inoccupés.

Au cours d'expériences préliminaires, M. Accary a étudié ce phénomène dans le cas où les laitons contiennent des traces d'éléments. Il a montré en particulier que le phosphore amoindrit l'effet Kirkendall-Smigelskas suivant une loi qu'il a pu établir, et d'autre part, il apparaît nettement que l'introduction de phosphore ou d'arsenic dans un laiton augmente dans la diffusion la proportion des lacunes, ce qui aboutit à la formation de pores nettement visibles par la micrographie.

L'auteur a pensé alors qu'il serait plus précis de mesurer la diffusion par la méthode d'évaporation ou de condensation du zinc dans le vide. Des expériences très précises ont pu être conduites, qui ont permis de déterminer les coefficients de diffusion du zinc dans l'un et l'autre cas.

Les mécanismes de diffusion ont été étudiés par une méthode pondérale et par une méthode micrographique. Il en est résulté une conséquence importante au point de vue du rôle des impuretés : l'efficacité d'un atome étranger est d'autant plus grande que sa valence est plus élevée.

Les techniques mises au point avec le plus grand soin par M. Accary lui ont fourni des mesures particulièrement précises malgré la complexité souvent très grande des phénomènes. Il en résulte de nombreuses données numériques sur les coefficients de diffusion, sur la concentration des lacunes dans les différentes zones, qui permettront certainement de déduire de nouvelles conséquences de ces recherches. Pour toutes ces raisons, le travail de doctorat de M. Accary a une valeur toute particulière.

G. CHAUDRON,
Membre de l'Institut,
Directeur du Laboratoire de Vitry
du Centre National de la Recherche Scientifique.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DANS LES LAITONS ALPHA AU MOYEN DES MÉTHODES D'ÉVAPORATION OU DE CONDENSATION DU ZINC.

INFLUENCE DE LA PRÉSENCE D'IMPURETÉS

INTRODUCTION

L'étude de la diffusion des atomes dans les solides et particulièrement dans les métaux apporte à la fois des renseignements théoriques sur les forces de liaison interatomiques et les défauts de structure des solides et des renseignements pratiques dans des domaines tels que la corrosion sèche ou le vieillissement des alliages.

C'est pourquoi elle a fait l'objet de nombreux travaux tant dans les laboratoires industriels que dans les laboratoires scientifiques.

Au laboratoire de Vitry, la diffusion a notamment déjà été étudiée par Bénard, Collongues et Sifferlen à propos de l'oxydation et par Lacombe et Berghezan à propos du vieillissement des alliages légers.

Notre travail a eu pour objet une étude fine de la diffusion dans les laitons α .

Nous avons provoqué la diffusion soit en évaporant le zinc à la surface d'une éprouvette de laiton, soit, au contraire, en condensant du zinc à la surface de l'éprouvette. Nous avons appelé le premier procédé méthode d'« évaporation » et le second méthode de « condensation ».

Ces méthodes sont particulièrement intéressantes car elles permettent de définir et de faire varier avec précision l'état initial d'écrouissage des éprouvettes et d'éviter ainsi les perturbations structurales incontrôlables dues à la soudure sous pression, au dépôt électrolytique ou à la vaporisation sous vide utilisés dans les autres méthodes.

Cependant, à notre connaissance, il n'a pas été décrit de méthode simple d'étude quantitative rigoureuse de la diffusion fondée sur l'évaporation ou la condensation.

Notre but a donc été tout d'abord de définir les conditions d'une telle méthode et de la mettre au point.

De plus, au cours de notre travail, il nous a été donné de mettre en évidence et de préciser l'influence de certains facteurs fondamentaux sur le phénomène de diffusion.

Ces facteurs sont : le sens de diffusion (enrichissement ou appauvrissement en zinc) d'une part et, d'autre part, les impuretés présentes dans l'alliage. Notons ici que nous avons déjà mis en évidence dans un travail préliminaire que nous résumerons dans l'annexe du chapitre III, l'effet de certaines additions sur la diffusion en étudiant l'effet Kirkendall-Smigelskas au cours d'expériences préliminaires.

Enfin, nous avons interprété nos résultats dans l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion et nous avons comparé leurs conséquences ainsi tirées aux résultats déterminés par d'autres méthodes, ceci dans le but de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion.

Notre travail comporte donc trois parties :

Première partie : Étude de l' « évaporation » et de la « condensation » dans les laitons α .

Deuxième partie : Influence du sens de diffusion sur la diffusion dans les laitons α .

Troisième partie : Influence des impuretés sur la diffusion dans les laitons α .

Le présent travail a été fait au Centre d'Études de Chimie métallurgique du Centre national de la Recherche scientifique à Vitry.

Nous prions Monsieur le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire, de bien vouloir accepter l'expression de notre défecte gratitude pour la direction attentive qu'il a accordée à nos travaux, ainsi que pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués.

Nous remercions également nos camarades de laboratoire, et tout spécialement Yves Adda, des fructueuses discussions que nous leur devons, ainsi que de leur amicale serviabilité.

CHAPITRE I.

ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION ET DE LA CONDENSATION DU ZINC DANS LES LAITONS α .

Maintenons une éprouvette de laiton dans une atmosphère où la pression de vapeur de zinc est inférieure à la tension de vapeur en équilibre thermodynamique avec ce laiton. Si la température est suffisamment élevée, le zinc s'évapore à la surface de l'éprouvette et, simultanément, le zinc situé à l'intérieur de celle-ci diffuse vers la surface pour compenser la perte superficielle de zinc.

Dans la mesure où le phénomène d'évaporation superficielle est suffisamment rapide vis-à-vis du phénomène de diffusion pour que ce soit ce dernier qui impose sa vitesse à l'ensemble du processus, la mesure de la perte de zinc constituera une méthode d'étude de la diffusion dans les laitons. Nous l'appellerons « méthode d'évaporation ».

Certains auteurs ont étudié la diffusion par des méthodes fondées sur ce principe, notamment Dunn [1]. Gerzicken, Faingold, Ilkevich et Sakharov [2] et Van Liempt [3].

Inversement, maintenons une éprouvette de laiton dans une atmosphère où la pression de vapeur de zinc est supérieure à la tension de vapeur de zinc en équilibre avec ce laiton. Si la température est suffisante, du zinc se condense à la surface de l'éprouvette puis diffuse vers le cœur de celle-ci.

Si la vitesse de condensation superficielle est très rapide vis-à-vis de la vitesse de diffusion, la mesure de l'enrichissement de l'éprouvette en zinc constituera une méthode d'étude de la diffusion dans les laitons α . Nous l'appellerons « méthode de condensation » [4].

Au cours de ce chapitre, nous envisagerons successivement la réalisation expérimentale des conditions décrites ci-dessus, puis la théorie de l'étude quantitative de la diffusion fondée sur ces expériences; enfin nous étudierons dans quelle mesure les phénomènes sont conformes aux hypothèses de base et nous en déduirons une méthode d'étude rigoureuse de la diffusion.

I. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

1. Diffusion par évaporation.

Pour provoquer la diffusion par évaporation, nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux différents. Un premier dispositif consiste à chauffer une éprouvette de surface et de masse connues, cette éprouvette

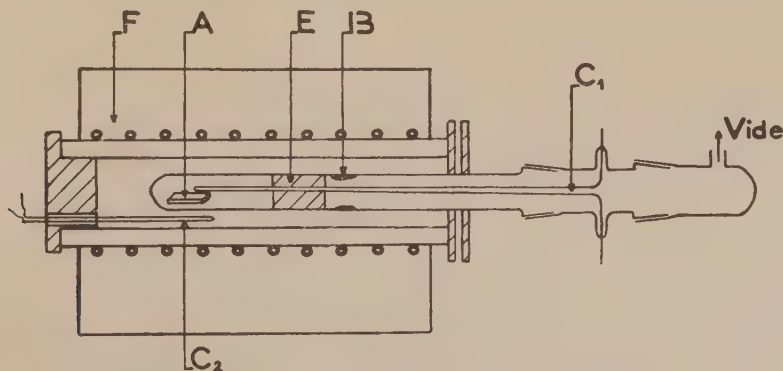


Fig. 1. — Dispositif d'évaporation sous vide dynamique.

étant située dans une enceinte sous vide dynamique, dont une zone est maintenue à la température ambiante. L'appareil (fig. 1) se compose du four F dont la température est réglée par l'intermédiaire du couple thermo-

électrique C_2 et du tube laboratoire T en silice. Celui-ci contient l'éprouvette A dans une zone à température uniforme délimitée par l'écran calorifugeant E. Cette température est contrôlée par le couple thermoélectrique C_1 . Le zinc s'évaporant de A se condense dans la zone froide B où il se dépose sur les parois du tube T.

Ce dispositif permet de fixer la teneur superficielle en zinc à la composition en équilibre avec la tension de vapeur de ce métal à la température ambiante, c'est-à-dire pratiquement à zéro. Connaissant la température et la surface de l'éprouvette, la vitesse de diffusion est alors déterminée par la perte de poids de l'éprouvette.

Un second dispositif que nous avons utilisé consiste à chauffer, en présence de cuivre, dans un tube scellé sous vide, maintenu à température uniforme, une éprouvette de surface et de poids connus. En choisissant une quantité de cuivre telle que sa surface soit très grande vis-à-vis de la surface de l'éprouvette, on fixe pratiquement à zéro la teneur superficielle en zinc de l'éprouvette. La figure 2 représente le tube scellé que nous avons

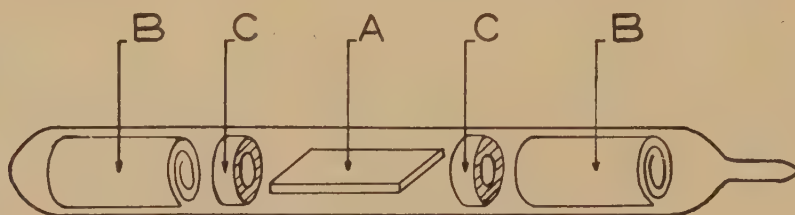


Fig. 2. — Tube scellé.

utilisé. A est l'éprouvette, B est le cuivre disposé sous forme d'une petite spirale de manière à obtenir une grande surface sous un faible volume, C est un anneau de graphite destiné à éviter tout contact direct entre l'éprouvette A et le cuivre. La vitesse de diffusion est, comme dans le dispositif précédent, déterminée par la perte de poids de l'éprouvette au bout d'une durée donnée de diffusion.

Si l'on remplace les spirales de cuivre par des spirales d'un laiton moins riche en zinc que l'éprouvette et si l'on provoque la diffusion dans ces conditions, on fixe la composition superficielle de l'éprouvette à celle des spirales. Il est ainsi possible de choisir à volonté cette composition superficielle entre zéro et la concentration initiale de l'éprouvette.

2. Diffusion par condensation.

Si, dans le second dispositif décrit ci-dessus, on remplace les spirales de cuivre par des spirales de laiton plus riche en zinc que l'éprouvette, le transfert du zinc se fait vers l'éprouvette. Dans la mesure où les spirales ne perdent pas suffisamment de zinc pour que leur composition varie sensiblement, la composition superficielle de l'éprouvette est fixée à celle des spirales. Le dispositif est celui représenté par la figure 2. La vitesse de diffusion, pour une température et une durée données, est alors déterminée par l'augmentation de poids de l'éprouvette.

En résumé, dans tous les cas la diffusion est définie par la concentration superficielle en zinc, la durée, la température de diffusion et la variation de poids de l'éprouvette.

Nous allons maintenant envisager la théorie qui, à partir de ces données, permet de calculer le coefficient de diffusion.

II. — THÉORIE DE L'ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA DIFFUSION PAR LES MÉTHODES D'ÉVAPORATION OU DE CONDENSATION.

L'étude de la diffusion dans les laitons α est un cas particulier de l'étude de la diffusion dans un alliage binaire AB dont un constituant A est très volatil vis-à-vis de l'autre. C'est le problème général que nous allons traiter.

On sait que la quantité q d'un élément diffusant dans une direction Ox pendant l'unité de temps, à travers l'unité de surface soumise à un gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$ est, selon la première loi de Fick, proportionnelle à ce gradient de concentration, c'est-à-dire que

$$(1.1) \quad q = -D \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Le coefficient de proportionnalité D est le coefficient de diffusion, il caractérise la diffusion dans le système considéré.

Si à la relation (1.1) on adjoint la loi de conservation de la matière, en désignant par t le temps, on obtient

$$(1.2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right),$$

c'est la deuxième loi de Fick.

L'intégration de l'équation (1.2) dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus, permet de calculer la concentration en un point quelconque de l'éprouvette (à la condition toutefois que la zone de diffusion n'ait pas entièrement envahi l'éprouvette).

On obtient

$$(1.3) \quad \frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \quad (1),$$

c_0 et c_s désignant respectivement la concentration uniforme initiale de l'éprouvette et la concentration superficielle constante en élément A volatil.

Cette relation (1.3) permet d'appliquer la première loi de Fick à la surface de l'éprouvette et de calculer la perte de poids ΔM d'une éprouvette de surface s et, pour une différence de concentration $\Delta c = c_0 - c_s$ donnée, on obtient

$$(1.4) \quad \Delta M = \frac{2 s \Delta c \sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}},$$

d'où l'on tire le coefficient de diffusion

$$(1.5) \quad D = \frac{\pi}{4 s^2 t} \frac{\Delta M^2}{\Delta c^2}$$

ou, si l'on désigne par ρ le rapport $\frac{\Delta m}{\Delta c} = \frac{1}{s} \frac{\Delta M}{\Delta c}$,

$$(1.6) \quad D = \frac{\pi \rho^2}{4 t}.$$

La relation (1.4) montre que la loi de variation de ΔM en fonction du temps est parabolique et, d'autre part, la relation (1.6) montre que, pour une durée et une surface données, D ne devrait dépendre que de ρ .

Notons que la relation (1.5) permet de déterminer le coefficient d'autodiffusion de l'élément volatil A en utilisant un traceur radioactif.

En effet, dans la méthode du tube scellé, utilisons des spirales du même alliage que l'éprouvette mais contenant l'élément A sous forme radioactive. Au cours du chauffage de diffusion, l'éprouvette s'enrichit en élément radioactif. Appelons N le nombre de désintégrations par unité de temps dans l'éprouvette et n le nombre de désintégrations par unité de temps et par unité de volume de l'alliage formant les spirales. N et n sont respectivement proportionnels à ΔM et Δc . La relation (1.5) s'écrit alors

$$(1.7) \quad D = \frac{\pi}{4 s^2 t} \left(\frac{N}{n} \right)^2$$

et permet ainsi de calculer le coefficient d'autodiffusion au moyen de deux mesures de radioactivité.

III. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉTHODE DE DIFFUSION PAR ÉVAPORATION OU CONDENSATION.

La théorie précédente suppose le coefficient de diffusion indépendant :

- de la concentration;
- du phénomène d'évaporation ou de condensation superficielle;
- des traitements mécaniques et thermiques antérieurs à la diffusion;

(1) On sait que $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\lambda^2} d\lambda$.

- de la direction cristallographique de diffusion;
- du sens de diffusion (avec enrichissement ou appauvrissement en élément volatil).

Enfin elle ne tient pas compte de l'influence des traces d'impuretés généralement présentes dans l'alliage.

On sait [6] et nous avons vérifié [7] dans un travail antérieur, que le coefficient de diffusion varie très largement avec la concentration. Le coefficient de diffusion déterminé dépendra donc non seulement de $\Delta c = c_0 - c_s$, mais également de c_0 ou c_s .

De plus, l'effet Kirkendall-Smigelskas [8] provoque des variations de volume de l'éprouvette et des perturbations à l'intérieur de la zone de diffusion. La zone de diffusion n'est ainsi plus rigoureusement définie et le coefficient de diffusion calculé, en supposant constant le volume de l'éprouvette, n'est qu'approximatif.

Certains auteurs [2] ont admis que les phénomènes superficiels d'évaporation ou de condensation du zinc peuvent modifier la valeur du coefficient de diffusion calculé. Pour trancher cette question nous envisagerons successivement l'influence, sur la vitesse de diffusion, de :

- l'état de surface;
- la concentration superficielle de l'éprouvette;
- la loi de perte de poids en fonction du temps.

1. État de surface.

Pour étudier l'influence de l'état de surface sur la diffusion, nous avons soumis à l'évaporation dans les mêmes conditions plusieurs éprouvettes de laiton 70/30 ayant subi les mêmes traitements thermique et mécanique préalables, ces éprouvettes différant par leur état de surface. Nous avons préparé trois groupes d'éprouvettes :

- Groupe A : polies mécaniquement au papier potée 000;
- Groupe B : polies électrolytiquement;
- Groupe C : attaquées à l'acide nitrique dilué.

Pour une évaporation sous vide dynamique de 1 h à 780° C nous avons noté les pertes de poids suivantes :

Groupe.....	A.	B.	C.
Pertes de poids (mg/cm ²).....	$\left\{ \begin{array}{l} 10,1 \\ 9,7 \\ 9,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,9 \\ 8,9 \\ 11,9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10,3 \\ 10,0 \end{array} \right.$

Si l'on compare les résultats fournis par différentes expériences à l'intérieur d'un même groupe, on constate que les écarts possibles par rapport à la valeur moyenne sont de l'ordre de 10 %.

A la lumière de ceci, la comparaison des valeurs des pertes de poids correspondant aux divers groupes montre que celles-ci sont indépendantes de l'état de surface initial. En particulier le film protecteur dû au polissage électrolytique qui joue un rôle important dans certaines oxydations, comme l'a montré Adda, ne semble jouer ici aucun rôle.

2. Concentration superficielle.

On peut se demander si la concentration superficielle réalisée au cours des expériences de diffusion est bien nulle dans le cas des évaporations sous vide dynamique et égale à celle des spirales dans le cas des diffusions en tube scellé.

Pour répondre à cette question nous avons, après diffusion, effectué des diagrammes de Debye-Scherrer en retour sur la surface des éprouvettes. Ceci nous a permis de mesurer le paramètre superficiel de ces éprouvettes et, au moyen de la loi de Végard relative aux laitons α , de déterminer leur composition superficielle.

Pour ceci nous avons utilisé la radiation $K\alpha$ du cuivre comme rayonnement et de la poudre de cuivre comme étalon déposé à la surface de l'éprouvette. En raison du grain relativement gros de l'éprouvette, pour obtenir des cercles de Debye-Scherrer nous avons dû animer la surface plane de l'éprouvette parallèlement à elle-même d'un mouvement alternatif de translation perpendiculaire au faisceau incident de rayons X.

La figure 3 représente le diagramme effectué sur une éprouvette de laiton à 30 % de zinc après évaporation du zinc 1 h à 780° C sous vide dynamique; le cercle de Debye-Scherrer coïncide avec celui de l'étalon. On peut donc affirmer que l'hypothèse selon laquelle en surface l'éprouvette est constituée de cuivre pur est bien conforme à la réalité.

La figure 4 représente le diagramme effectué à la surface d'une éprouvette de laiton 70/30 chauffée 1 h à 780° C sous vide en présence de cuivre; la surface présentée par ce dernier est huit fois celle de l'éprouvette (c'est ce rapport de surface que nous avons maintenu entre les spirales et l'éprouvette pour toutes nos expériences en tube scellé). La concentration superficielle en zinc que nous avons trouvée est 4 %.



Fig. 3. — Diagramme de Debye-Scherrer à la surface d'une éprouvette de laiton 70/30 chauffée dont le zinc est évaporé sous vide dynamique.

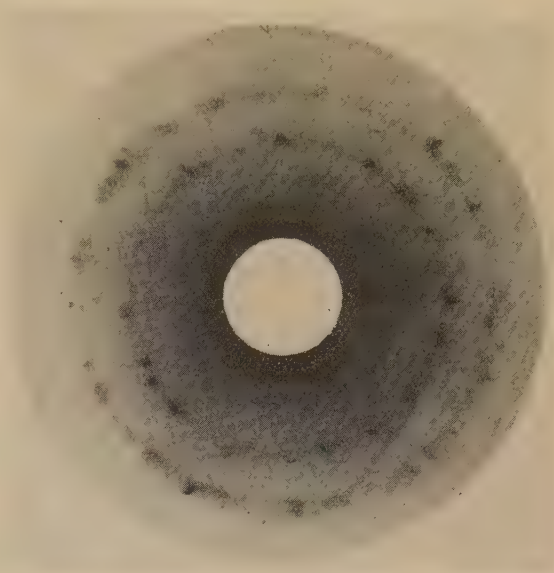


Fig. 4. — Diagramme de Debye-Scherrer en retour à la surface d'une éprouvette de laiton 70/30 dont le zinc a été évaporé en tube scellé.

La figure 5 représente le diagramme effectué à la surface d'une éprouvette de cuivre chauffée 1 h en tube scellé à 780° C en présence de laiton à 30 % de zinc. La concentration superficielle que nous avons déterminée est 26,5 % de zinc.

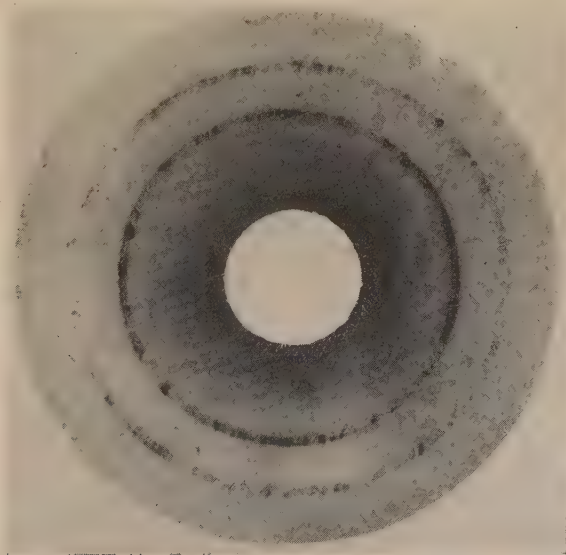


Fig. 5. — Diagramme de Debye-Scherrer en retour à la surface d'une éprouvette de cuivre chargée en zinc en tube scellé.

On voit que, en tube scellé, il est inexact d'admettre que la composition superficielle de l'éprouvette est égale à la composition initiale des spirales.

Il faut attribuer la différence entre cette composition superficielle et la composition initiale des spirales au fait que la surface des éprouvettes n'est pas négligeable vis-à-vis de celle des spirales.

Remarquons ici que la différence entre ces deux compositions diminue quand diminue la différence entre les compositions initiales de l'éprouvette et des spirales et que cette différence s'annule quand les spirales et l'éprouvette sont de même composition.

3. Variation en fonction du temps de la perte de poids par évaporation.

D'après la relation (1.4), si la perte de poids est bien contrôlée par la diffusion elle doit être représentée en fonction de la racine carrée du temps par une droite.

Les courbes de la figure 6 montrent que pour un laiton 70/30 évaporé sous vide la perte de poids est bien fonction linéaire de la racine carrée du temps pour des températures comprises entre 570 et 865° C et des durées inférieures à 4 h.

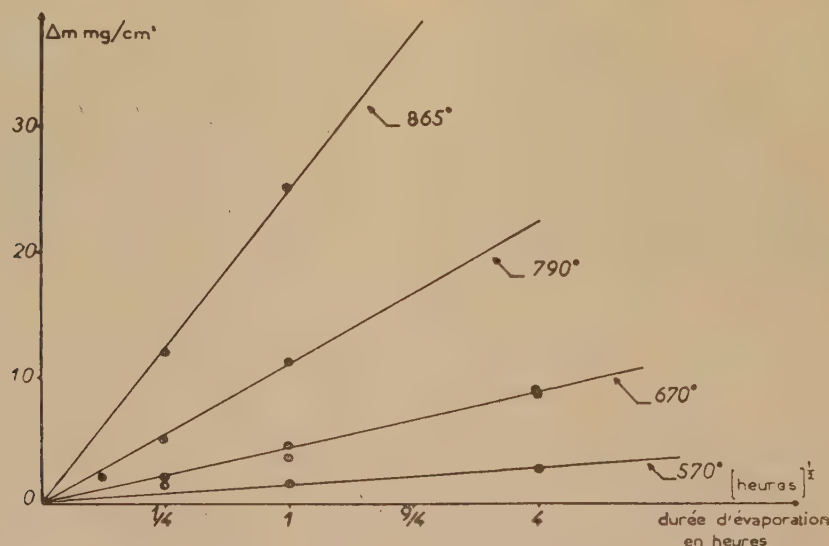


Fig. 6. — Variation de perte de poids de laiton 70/30 chauffés sous vide dynamique.

L'étude de l'influence de l'état de surface, de la concentration superficielle, de la loi de perte de poids en fonction du temps, nous permettent donc de conclure que la perte ou l'augmentation de poids des éprouvettes est bien contrôlée par la diffusion.

4. Rôle du joint de grain.

La diffusion peut être décrite à l'aide d'un seul coefficient de diffusion à condition que n'intervienne pas de diffusion notable aux joints de grains. Certains auteurs ont signalé une diffusion intergranulaire dans des alliages tels que les cuivre-argent [9] et les laiton α [10]. Nous avons voulu voir si notre méthode conduit à des résultats semblables. Pour ceci, nous avons comparé dans les mêmes conditions les augmentations de poids de deux séries d'éprouvettes. La première série que nous appellerons série A est constituée de plaquettes monocristallines découpées sans écrouissage dans des monocristaux préparés par la méthode de Bridgman. La seconde série que nous appellerons série B est constituée de plaquettes polycristallines obtenues par laminage en amenant de 20 à 2 mm d'épaisseur des lingots légèrement écrouis et recuits 24 h sous hydrogène.

Les augmentations de poids que nous avons obtenues en 1 h par chauffage à 800° C en présence de laiton 70/30 sont résumées dans le tableau suivant :

Série.....	A.	B.
Augmentation de poids (mg/cm^2).....	$\left\{ \begin{array}{l} 10,2 \\ 12,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12,5 \\ 12,2 \\ 11,8 \\ 11,0 \\ 10,5 \end{array} \right.$

On voit que les écarts entre les valeurs obtenues pour chaque série sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les résultats.

Il en résulte que, à la température étudiée, pour les laitons purs les joints de grains ne jouent pas de rôle prépondérant dans la diffusion.

Comme le suggèrent les expériences décrites plus loin sur l'influence des impuretés sur la diffusion, nous pensons qu'il faut attribuer les effets qui ont pu être observés à la présence d'impuretés qui perturbent les joints de grains.

5. Rôle des traitements mécaniques avant diffusion.

La vitesse de diffusion étant en relation avec les défauts réticulaires, lacunes ou atomes interstitiels, nous avons voulu examiner dans quelle mesure la perfection des cristaux influençait la vitesse de diffusion.

Dans ce but, pour différentes éprouvettes de laiton 70/30 soumises à différents traitements mécaniques nous avons comparé les pertes de poids par évaporation sous vide dynamique 1 h à 780° C.

Une première série d'éprouvettes était constituée d'éprouvettes brutes de coulée. Nous avons obtenu des pertes de poids très élevées atteignant 30 mg/cm².

L'examen micrographique de la surface de telles éprouvettes (*fig. 7, 8 et 9*) montre une décohésion intergranulaire prononcée, la surface des grains étant exempte de porosités.



Fig. 7. — Décohésion intergranulaire par évaporation sous vide dynamique du zinc de laitons bruts de coulée 1 h à 780° C. ($\times 10$)

D'autre part nous avons préparé une seconde série d'éprouvettes écrouies. Nous avons pratiqué cet écrouissage en laminant un lingot recristallisé et nous l'avons caractérisé par le taux de laminage des éprouvettes $T = 100 \left(1 - \frac{e}{e_0} \right)$, où e est l'épaisseur finale et e_0 l'épaisseur initiale.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

T.....	20.	50.	80.
Perte de poids (mg/cm ²).....	8,8	8,5	8,2 10,0

Les éprouvettes (*fig. 10*) ne présentent plus alors de décohésion intergranulaire mais on peut observer à leur surface de nombreuses cavités microscopiques.

Ces expériences montrent le rôle capital de l'écrouissage dans le phénomène de diffusion.

Nous pensons qu'il faut interpréter ce rôle de la manière suivante : l'écrouissage provoque d'une part une recristallisation qui fait disparaître les joints de grains de coulée qui, particulièrement imparfaits, rassemblent les lacunes en sursaturation créées par le départ du zinc au cours de la diffusion (on sait en effet [11] que le coeffi-

cient de diffusion du zinc est environ six fois plus grand que celui du cuivre), d'autre part, le laminage crée des microfissures dans la masse des cristaux. Ces microfissures, sous l'action des forces capillaires existant à leur



Fig. 8. — Décohésion intergranulaire par évaporation sous vide dynamique du zinc de laitons bruts de coulée 1 h à 780° C. ($\times 200$)

surface, tendent vers une sphère. Ces sphères vides servent de centre de condensation aux lacunes et produisent les cavités microscopiques observées. Cet ensemble de constatations constitue une confirmation du mécanisme de condensation des lacunes proposé par Brinkman [12].

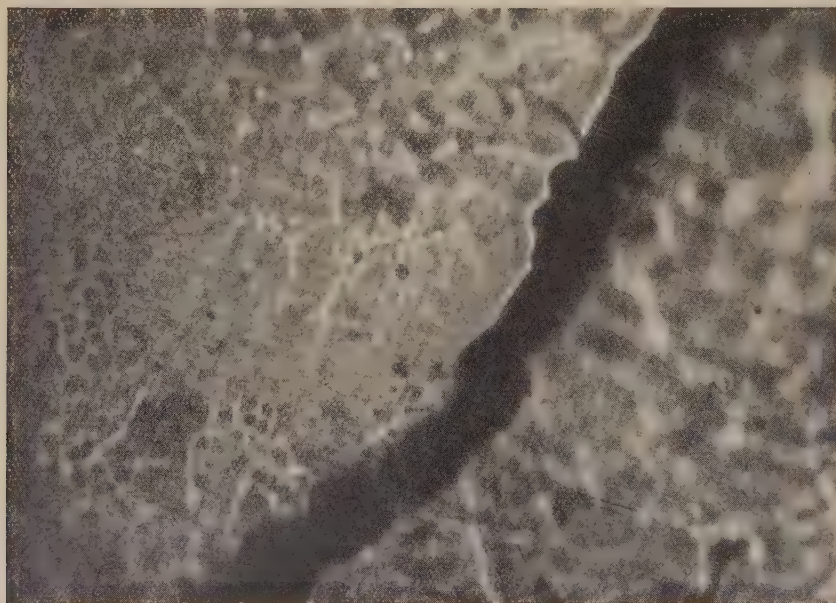


Fig. 9. — Décohésion intergranulaire par évaporation sous vide dynamique du zinc de laitons bruts de coulée 1 h à 780° C. ($\times 640$)

6. Étude de l'influence de la direction cristallographique de diffusion sur la vitesse de diffusion.

On sait que certains auteurs ont mis en évidence une anisotropie de diffusion dans le cas du bismuth [13], du zinc [14]. Mehl [15] signale que dans les laitons α la diffusion serait isotrope. Nous avons repris cette question en étudiant micrographiquement la pénétration du zinc dans des monocristaux sphériques de cuivre. Nous avons préparé ces monocristaux par une méthode nouvelle de surfusion [30] dans un moule sphérique en graphite; ils n'ont donc subi aucun traitement mécanique qui aurait pu perturber la structure. Nous avons chauffé ces monocristaux 9 jours à 900° C en présence de laiton 70/30 dans un tube de silice scellé sous vide.

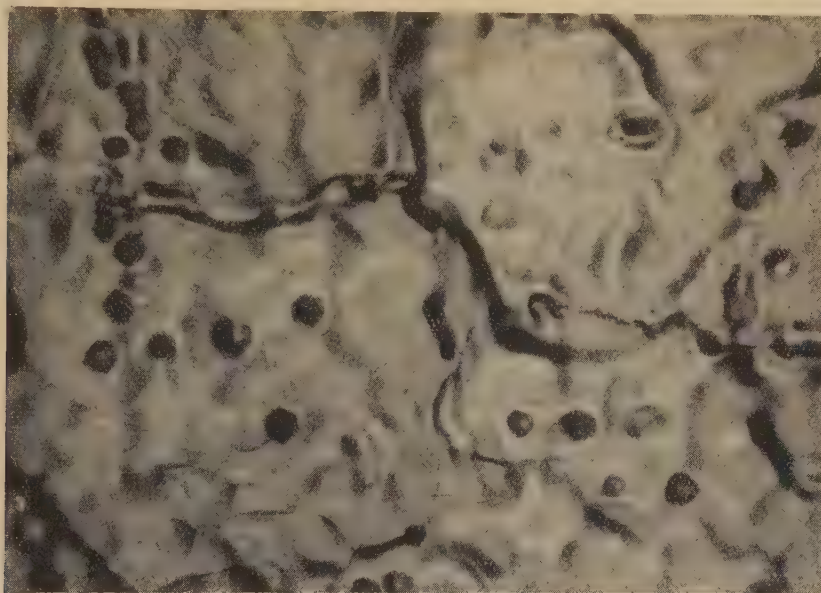


Fig. 10. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 laminée à 80 % évaporation sous vide dynamique 1 h à 780° C. ($\times 640$)

Après ce traitement nous avons examiné micrographiquement des sections diamétrales de ces sphères. La figure 11 représente une telle section. Après polissage de l'éprouvette, nous l'avons attaquée à l'aide d'un réactif ammoniacque-eau oxygénée qui colore en noir les laitons riches en zinc. On voit que la zone transformée en laiton épouse la forme d'une couronne d'épaisseur constante. La diffusion ne présente donc aucune direction privilégiée.

On peut expliquer cette constatation en se rappelant que c'est par l'intermédiaire des défauts réticulaires que se produit la diffusion. En effet la présence en un point du réseau d'une lacune, d'un atome interstitiel ou d'un atome étranger vient en perturber la symétrie. Si cette perturbation est assez profonde, la symétrie réticulaire mise en évidence statistiquement sur des distances de plusieurs milliers de rangées atomiques, par les mesures de module d'élasticité par exemple, peut localement et temporairement disparaître dans le volume occupé par quelques atomes.

Ces modifications de symétrie se produisant dans une direction et avec une amplitude variables, l'effet moyen observé présentera la symétrie sphérique que nos expériences montrent.

Cette explication trouverait une confirmation dans l'existence de l'anisotropie de diffusion constatée pour des métaux très fortement anisotropes comme le zinc ou le bismuth où les fluctuations locales de symétrie sont insuffisantes pour masquer l'anisotropie structurale du métal.

7. Influence du sens de diffusion.

Suivant que la diffusion se fait avec enrichissement ou avec appauvrissement en zinc, le coefficient de diffusion peut être différent.

Nous avons étudié ce point en provoquant la diffusion en tube scellé pendant 1 h à 800° C dans les conditions suivantes :

- 1° dans une éprouvette de cuivre en présence de spirales de laiton 70/30;
- 2° dans une éprouvette de laiton 70/30 en présence de spirales de cuivre.

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

	Éprouvette.....	Cuivre,	Laiton 70/30.
Variation de poids (mg/cm ²).....		11,5 ± 0,5	13 ± 0,5

On voit que la variation de poids n'est pas indépendante du sens de diffusion. Ce résultat nous a paru suffisamment important pour justifier une étude approfondie qui constitue le second chapitre de notre travail.



Fig. 11. — Pénétration du zinc dans un monocristal sphérique de cuivre.
Attaque ammoniacque-eau oxygénée. (× 5)

8. Variation de la vitesse de diffusion en fonction de la teneur en impuretés de l'alliage.

Certains auteurs [16], [17], [18], [19] ont étudié l'influence d'éléments étrangers à un métal ou un alliage sur la diffusion dans ce métal ou cet alliage. Ils sont en général arrivés à la conclusion que ces éléments augmentent la vitesse de diffusion.

Cependant ces auteurs ont envisagé des teneurs en éléments étrangers se montant à quelques pour-cent. Ces teneurs sont bien supérieures à celles des impuretés normalement présentes dans un alliage, aussi avons-nous eu à reprendre le problème pour des teneurs d'impuretés de l'ordre de 1/100 %.

Nous avons choisi comme impureté l'antimoine en raison de sa valence très différente de celle des éléments de l'alliage car nous soupçonnions la valence de l'impureté de jouer un rôle prépondérant.

Nous avons constaté à 780° C que 0,04 % en poids d'antimoine dans un laiton 70/30 multipliait par 3 la vitesse d'évaporation du zinc.

L'ampleur de l'effet observé nous a conduit à étudier d'une manière plus détaillée ce problème. Cette étude constitue le troisième chapitre de notre travail.

IV. — MÉTHODE RIGOUREUSE DE DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION FONDÉE SUR L'ÉVAPORATION OU LA CONDENSATION DU ZINC DANS LES LAITONS α.

L'étude expérimentale que nous venons d'exposer ci-dessus montre que le coefficient de diffusion dans un alliage n'est défini que pour :

- 1° un traitement mécanique préalable déterminé;
- 2° un sens de diffusion;
- 3° une pureté donnée.

D'autre part nous avons signalé les causes d'erreur systématique suivantes :

- 1° la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration;
- 2° les variations de volume et de structure dues à l'effet Kirkendall-Smigelskas;
- 3° la différence entre la concentration superficielle et celle des spirales dans le cas de la méthode d'évaporation ou de condensation en tube scellé.

Ces trois causes d'erreur s'annulent si les variations de concentration de l'éprouvette s'annulent.

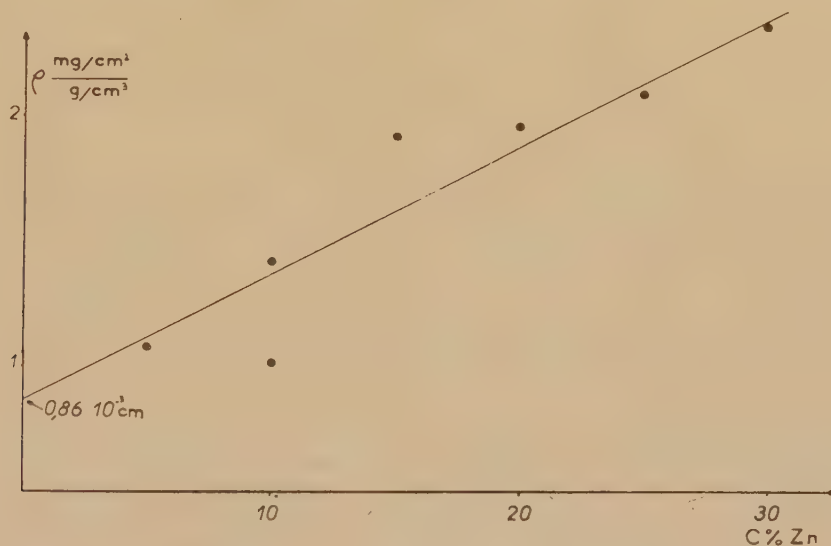


Fig. 12. — Perte relative de zinc par évaporation sous vide 1 h à 980° C.
Extrapolation à concentration nulle en zinc.

Considérons la relation (1.6) :

$$(1.6) \quad D = \frac{\pi \rho^2}{4t}, \quad \text{où } \rho = \frac{\Delta m}{\Delta c};$$

Δm et Δc s'annulent simultanément. Cependant, si le coefficient de diffusion reste défini pour $\Delta c = 0$, leur rapport doit conserver une valeur finie ρ_0 quand Δc tend vers zéro.

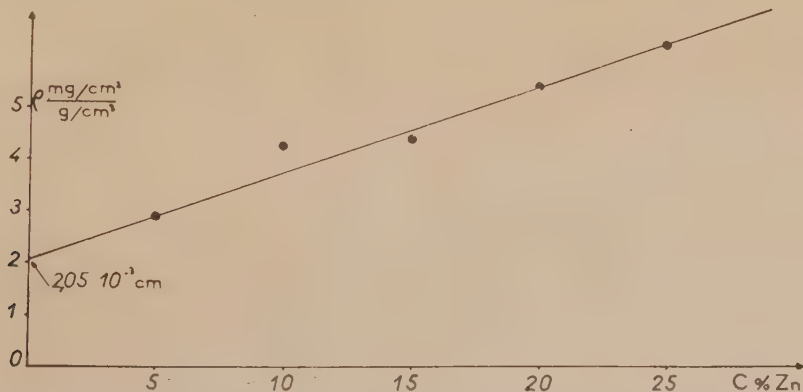


Fig. 13. — Perte relative de zinc par évaporation sous vide 1 h à 890° C.
Extrapolation à concentration nulle en zinc.

Nous obtiendrons donc une valeur rigoureuse du coefficient de diffusion en mesurant le rapport ρ pour différentes valeurs de Δc (et pour une même concentration superficielle) et en déterminant graphiquement sa valeur ρ_0 correspondant à une variation nulle de concentration, en extrapolant à $\Delta c = 0$ la courbe représentative de ρ en fonction de Δc .

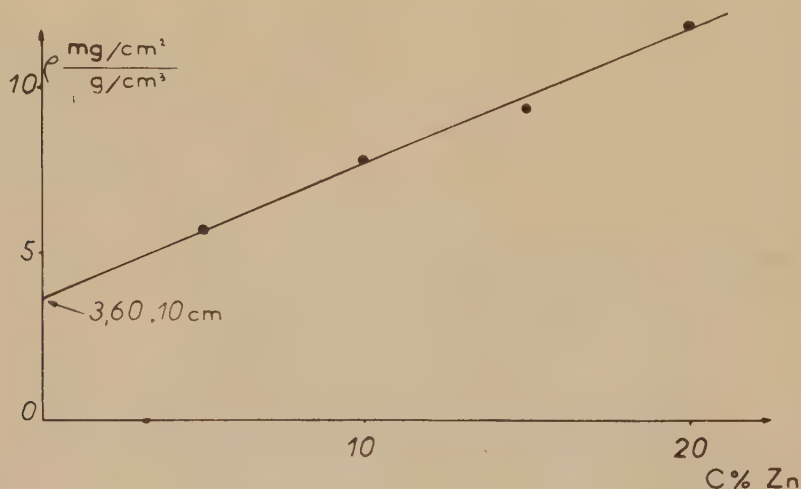


Fig. 14. — Perte relative de zinc par évaporation sous vide 1 h à 980° C.
Extrapolation à concentration nulle en zinc.

Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer le coefficient de diffusion dans un laiton infiniment dilué. Pour ceci nous avons déterminé les pertes de poids par évaporation sous vide de laiton de différentes compositions. Les courbes des figures 12, 13 et 14 représentent nos résultats à différentes températures.

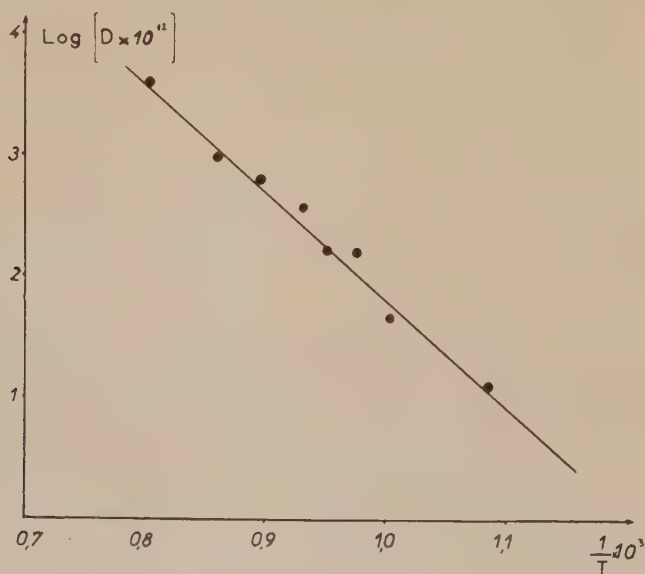


Fig. 15. — Détermination de la chaleur d'activation de diffusion par évaporation sous vide, pour une concentration nulle en zinc.

On voit que la courbe représentative de ρ en fonction de Δc est une droite ce qui permet une extrapolation précise à variation nulle de concentration.

Les valeurs du coefficient de diffusion D que nous avons obtenues sont les suivantes :

Température (°C).	$\left(\frac{\rho_0}{g/cm^3}\right)$ $\left(\frac{mg/cm^2}{g/cm^3}\right)$	D (cm ² /s).	Température (°C).	$\left(\frac{\rho_0}{g/cm^3}\right)$ $\left(\frac{mh/cm^2}{g/cm^3}\right)$	D (cm ² /s).
650.....	0,35	1,3.10 ⁻¹¹	800.....	1,3	3,6.10 ⁻¹⁰
700.....	0,47	4,7 »	850.....	1,75	6,6 »
750.....	0,86	1,6.10 ⁻¹⁰	890.....	2,05	9,2 »
780.....	0,86	1,6 »	950.....	4,13	4,0.10 ⁻⁹

La courbe de la figure 15 représente les variations du coefficient de diffusion D en fonction de l'inverse de la température absolue; elle permet de déterminer la chaleur d'activation Q du processus de diffusion. Nous avons trouvé

$$Q = 40\,500 \pm 500 \text{ cal/at-g.}$$

D'autre part la constante D₀ de la formule d'Arrhenius,

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

est égale à $(4 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s.}$

La valeur de la chaleur d'activation que nous obtenons est en accord avec les valeurs obtenues récemment par Horne et Mehl [6] au moyen de la méthode de Matano appliquée à des couples soudés laiton-cuivre (40 kcal/at-g) ainsi que Resnick et Balluffi [20] par la méthode de Matano appliquée à des éprouvettes de cuivre enrichies en zinc par condensation (40 800 cal/at-g).

CHAPITRE II.

INFLUENCE DU SENS DE DIFFUSION SUR LA VITESSE DE DIFFUSION.

Au cours de ce chapitre, dans une première partie, nous étudions micrographiquement l'influence du sens de diffusion sur l'aspect des surfaces d'évaporation et nous interprétons quantitativement nos résultats.

Dans une deuxième partie nous calculons et comparons les coefficients de diffusion correspondant aux deux sens de diffusion et nous interprétons nos résultats dans l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion. Nous en déduisons une valeur de la concentration des lacunes dans la zone de diffusion avec enrichissement en zinc. La comparaison de cette valeur avec la concentration des lacunes en équilibre thermodynamique, déterminée par d'autres méthodes, justifie l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion.

I. — ÉTUDE MICROGRAPHIQUE.

1. Étude qualitative.

La figure 16 montre la surface d'une éprouvette de cuivre chauffée 1 h à 780° C en tube scellé en présence de laiton 70/30. Cette surface ne présente aucune porosité.



Fig. 16. — Surface d'une éprouvette de cuivre chauffée à 780° C 1 h en tube scellé en présence de laiton 70/30. ($\times 640$)

La figure 17 représente la surface d'une éprouvette de laiton 70/30 chauffée 1 h à 780° C sous vide en présence de cuivre. On peut voir de nombreuses porosités de forme approximativement sphérique. La comparaison de ces

deux micrographies montre que le phénomène de diffusion est notablement différent suivant qu'il se produit avec enrichissement (premier cas) ou appauvrissement (deuxième cas) en zinc.

Dans le deuxième cas nous attribuons la formation de porosités à la ségrégation des lacunes laissées par le départ de zinc. En effet, au cours de la diffusion les atomes de zinc se déplacent vers la surface plus vite que les atomes de cuivre ne viennent les remplacer; ceci provoque un flux de lacunes dirigé de la surface vers l'intérieur de l'éprouvette. Lorsque la concentration de ces lacunes dépasse leur « solubilité » dans l'alliage, elles précipitent en donnant les porosités microscopiques constatées.

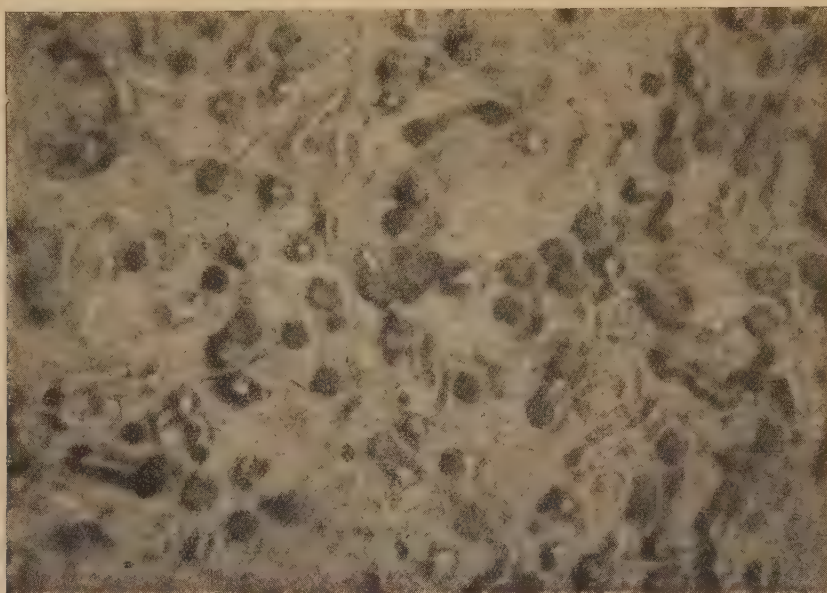


Fig. 17. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 chauffée à 780° C en tube scellé en présence de cuivre. ($\times 640$)

L'absence de telles porosités à la surface de l'éprouvette soumise à une diffusion avec enrichissement en zinc laisse penser que, dans ce cas, la concentration des lacunes reste inférieure ou égale à leur « solubilité ».

Il faut rapprocher ces faits des constatations faites par d'autres auteurs [21], [22] au cours d'expériences de diffusion faites par la méthode des couples soudés. Ces auteurs ont toujours noté la formation de porosités dans la zone qui s'appauvrit en l'élément diffusant le plus rapidement.

D'autre part, dans un travail antérieur [7] nous avons constaté dans les laitons α que la loi de variation du coefficient de diffusion, déterminé par la méthode du couple, en fonction de la concentration n'est pas la même suivant que la diffusion se produit avec enrichissement ou appauvrissement en zinc, ce qui suggérerait que le phénomène de diffusion n'est pas le même dans les deux cas.

2. Étude théorique quantitative.

En admettant le mécanisme décrit ci-dessus nous avons entrepris une étude micrographique quantitative qui nous a permis d'évaluer la concentration des lacunes dans la zone de diffusion dans le cas de la diffusion avec appauvrissement en zinc.

En effet, si nous considérons les lacunes comme un élément constitutif d'un alliage et la formation de porosités comme la précipitation de cet élément en sursaturation, on peut, d'après une étude théorique due à Zener [23], relier le rayon R des particules de précipité supposées sphériques (les porosités dans le cas qui nous occupe) à la sursaturation de cet élément dans la matrice.

Soient (fig. 18) :

- n_1 la concentration des lacunes en équilibre avec les porosités;
- n_∞ la concentration supposée uniforme entre les porosités;
- n_0 la concentration des lacunes dans les porosités (cette concentration est évidemment égale à un atome par nœud réticulaire);
- D , le coefficient de diffusion des lacunes supposé constant dans toute la masse de l'alliage.

On a alors la relation

$$(2.1) \quad R = \alpha_3 (D_L t)^{\frac{1}{2}},$$

avec

$$(2.2) \quad \alpha_3 = K_3 \left[\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_1} \right]^{\frac{1}{2}},$$

où K_3 varie de 1,4 à 2,4 quand n_∞ varie de n_1 à n_0 .

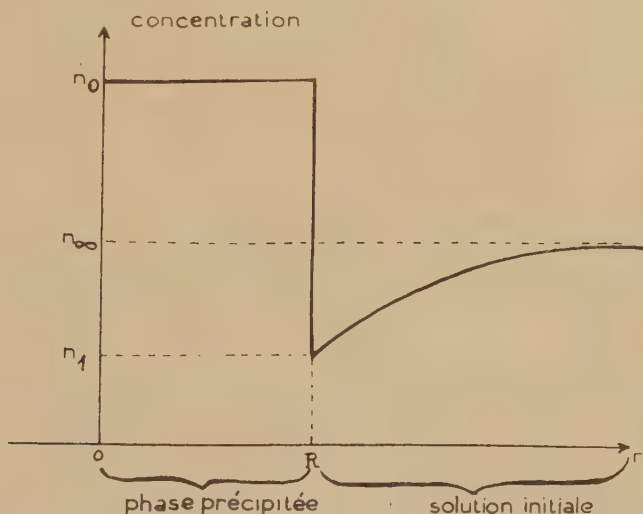


Fig. 18. — Schéma de la précipitation d'une phase (cette phase est constituée par des lacunes).

Or, si l'on admet le mécanisme lacunaire de diffusion, le déplacement de chaque atome étant lié à celui d'une lacune le flux de lacunes doit être égal au flux d'atomes. Il s'ensuit que les coefficients de diffusion D_L des lacunes et D des atomes doivent être dans le rapport des concentrations des lacunes et des atomes. On a donc

$$(2.3) \quad D_L = n_\infty D.$$

Or dans le cas de la diffusion par évaporation du zinc sous vide, on a

$$(2.4) \quad (Dt)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} \Delta M}{2 s C_0};$$

ΔM , perte de poids;

s , surface de l'éprouvette;

C_0 , concentration initiale en zinc.

On peut éliminer D_L et D entre (2.1), (2.3) et (2.4). Il vient

$$(2.5) \quad K_3 \left[\frac{n_\infty (n_\infty - n_1)}{n_0 - n_1} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{2 R s C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} \Delta M},$$

or

$$n_0 = 1, \quad n_1 \ll n_0, \quad \text{donc} \quad n_0 - n_1 \simeq 1.$$

Si l'on suppose $n_\infty \gg n_1$, (2.5) donnera

$$(2.6) \quad n_\infty \simeq \frac{2 R s C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} K_3 \Delta M} = \frac{2 R C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} K_3 \Delta m}.$$

Cette relation nous permet donc, connaissant le rayon R des porosités, la perte de poids Δm et la concentration initiale C_0 , d'apprécier la concentration en lacunes n_∞ dans la zone de diffusion.

3. Résultats expérimentaux quantitatifs.

Pour évaluer la sursaturation des lacunes dans la zone de diffusion, il nous fallait connaître Δm et R dans les mêmes conditions : pour cela nous les avons déterminés sur une même éprouvette.

La détermination de Δm n'offre aucune difficulté.

La détermination de R est plus délicate; nous l'avons faite par observation et mesure microscopiques des porosités présentes à la surface des éprouvettes après diffusion.

Pour ceci, nous avons opéré sur des éprouvettes de laiton 70/30 que nous avons polies électrolytiquement puis dont nous avons évaporé le zinc sous vide dynamique pendant une durée déterminée à 780°C .

L'examen de la micrographie de la figure 10 qui représente la surface d'une éprouvette au bout de 1 h de traitement montre que les cercles, sections des porosités par la surface de l'éprouvette, ont des rayons très sensiblement variables autour d'une valeur moyenne.

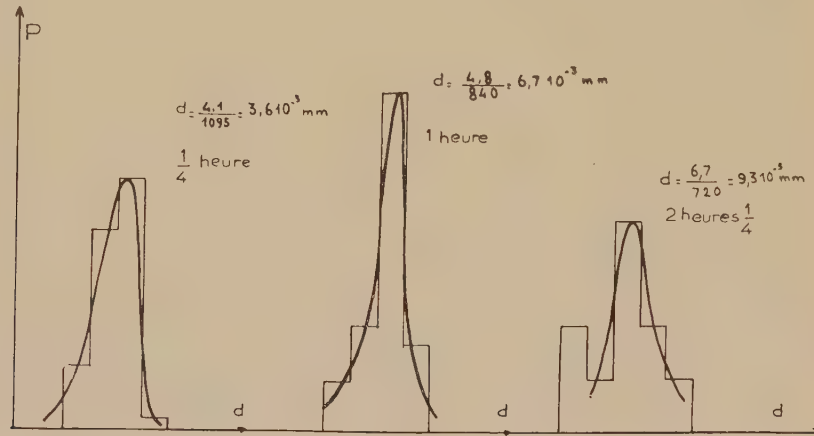


Fig. 19. — Détermination du diamètre moyen des porosités formées au cours de la diffusion avec appauvrissement en zinc à 780°C .

Les causes qui peuvent modifier le rayon de ces cercles sont soit la position du plan de la surface par rapport au centre de la porosité supposée sphérique, ce qui explique l'existence de cercles de rayon inférieur à celui des porosités, soit des porosités préexistantes ou des jumelages de porosités qui donnent des cercles de rayon supérieur à celui des porosités. Pour nous affranchir de ces causes d'erreur nous avons adopté pour R la valeur la plus fréquente du rayon des cercles sections des porosités par la surface de l'éprouvette.

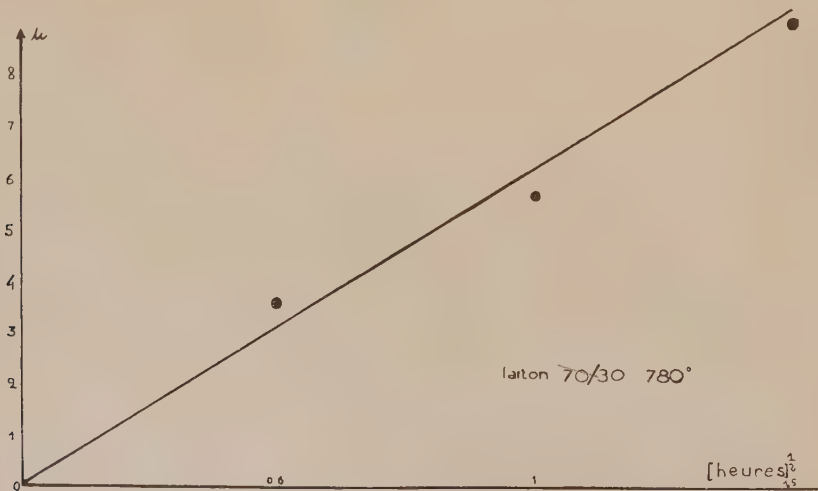


Fig. 20. — Variation du diamètre des porosités en fonction de la racine carrée de la durée de diffusion.

Les courbes de la figure 19 représentent la répartition des diamètres de ces cercles pour différentes durées de chauffage. On note un maximum aigu correspondant à la valeur de ce diamètre la plus fréquente pour chacune des durées.

Nous avons tracé la courbe représentative des rayons R obtenus pour les différentes durées de chauffage en fonction de la racine carrée de ces durées (fig. 20). Cette courbe est une droite, ce qui montre que la formation des porosités est bien due à un processus de diffusion, la loi de croissance parabolique étant caractéristique d'un tel processus.

Pour 1 h à 780° C, on a

$$\Delta m = \frac{\Delta M}{s} = 10^{-2} \text{ g/cm}^2,$$

$$R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}.$$

En prenant

$$K_3 = 1,6 \quad \text{et} \quad C_0 = 2,6 \text{ g/cm}^2,$$

nous obtenons

$$n_0 \sim 5 \cdot 10^{-2}.$$

On voit donc que dans l'hypothèse envisagée, c'est-à-dire si la diffusion se produit par un mécanisme lacunaire et si les porosités sont dues à la ségrégation des lacunes, la concentration des lacunes dans la zone de diffusion serait de l'ordre de cinq lacunes pour 100 atomes,

II. — ÉTUDE PONDÉRALE DE L'INFLUENCE DU SENS DE DIFFUSION SUR LE PHÉNOMÈNE DE DIFFUSION.

1. Calcul du coefficient de diffusion.

Au cours du chapitre I nous avons montré l'influence du sens de diffusion sur la vitesse de diffusion. Afin de préciser ce point, nous avons utilisé la méthode de détermination du coefficient de diffusion par extrapolation à variation nulle de concentration. Nous avons appliqué cette méthode en pratiquant l'extrapolation pour un

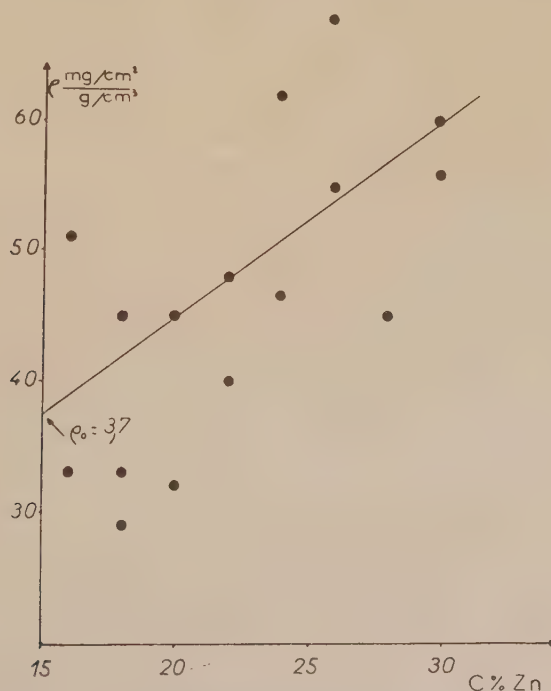


Fig. 21. — Détermination de ρ_0 pour un laiton 85/15 au cours de la diffusion avec appauvrissement en zinc. 1 h à 800° C.

laiton à 15 % de zinc successivement par valeurs inférieures puis par valeurs supérieures de la concentration. La première expérience nous fournit le coefficient de diffusion vrai avec enrichissement en zinc tandis que la seconde expérience fournit le coefficient de diffusion vrai avec appauvrissement en zinc.

Les figures 21 et 22 représentent les courbes qui nous ont permis de déterminer les valeurs extrapolées de ρ_0 . On note que la pente de la droite représentant ρ en fonction de c est presque nulle dans le cas de la diffusion avec enrichissement en zinc alors qu'elle est beaucoup plus grande dans le cas de la diffusion avec appauvrissement. Ceci souligne la différence entre les phénomènes correspondant aux deux sens de diffusion.

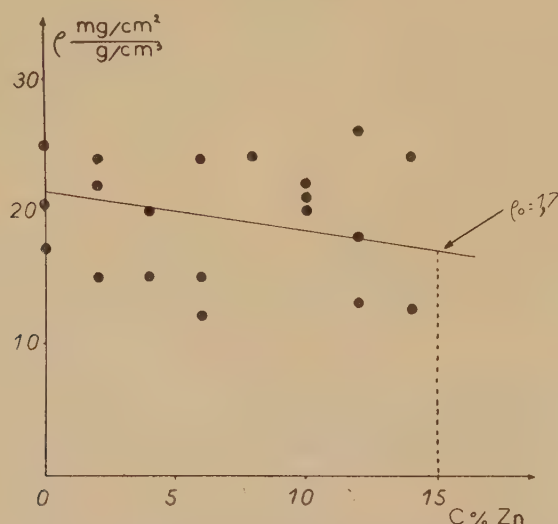


Fig. 22. — Détermination de ρ_0 pour un laiton 85/15 au cours de la diffusion avec enrichissement en zinc. 1 h à 800° C.

De plus, les valeurs de ρ_0 obtenues par diffusion avec enrichissement ou appauvrissement en zinc sont sensiblement différentes. A 800° C, pour 1 h de diffusion, nous avons obtenu les résultats suivants :

	$\rho_0 = \frac{\Delta m}{\Delta c}$ $\left(\frac{\text{mg/cm}^2}{\text{g/cm}^3} \right)$
Sens de diffusion.	
Enrichissement en zinc.....	1,7 ± 0,5
Appauvrissement en zinc.....	3,7 ± 0,5

Ce qui conduit aux coefficients de diffusion :

Sens de diffusion.	D (cm²/s).
Enrichissement en zinc.....	$D_E: (6 \pm 2) \cdot 10^{-10}$
Appauvrissement en zinc.....	$D_A: (3 \pm 1) \cdot 10^{-9}$

On voit que pour cette concentration en zinc et à 800° C le coefficient de diffusion avec appauvrissement en zinc est environ cinq fois supérieur au coefficient de diffusion avec enrichissement en zinc. En effet

$$\delta = \frac{D_A}{D_E} = 5 \pm 3.$$

Les courbes de la figure 23 représentent les variations du coefficient de diffusion déterminé pour différentes valeurs de la concentration dans le cas de l'appauvrissement en zinc et dans celui de l'enrichissement.

Elles montrent que, aux erreurs expérimentales possibles près, le coefficient de diffusion est fonction exponentielle de la concentration comme ceci a déjà été montré [24]. De plus on constate que, contrairement à ce qui se produit pour les déterminations du coefficient de diffusion sous variation finie de concentration [7], les courbes correspondant à l'enrichissement et à l'appauvrissement en zinc ont la même pente, ce qui veut dire que le rapport δ est constant et indépendant de la concentration, dans les limites de précision de nos mesures.

Enfin, nous avons trouvé que le coefficient de diffusion correspondant à une concentration nulle en zinc est $(1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ alors que la valeur du coefficient de diffusion correspondant à la même concentration mais déterminée par évaporation du zinc sous vide dynamique est, d'après la figure 15, égale à $(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-10}$.

Ces deux valeurs sont comparables mais nous ne pensons pas qu'elles puissent être considérées comme égales bien qu'elles aient une limite commune égale à $1,5 \cdot 10^{-10}$.

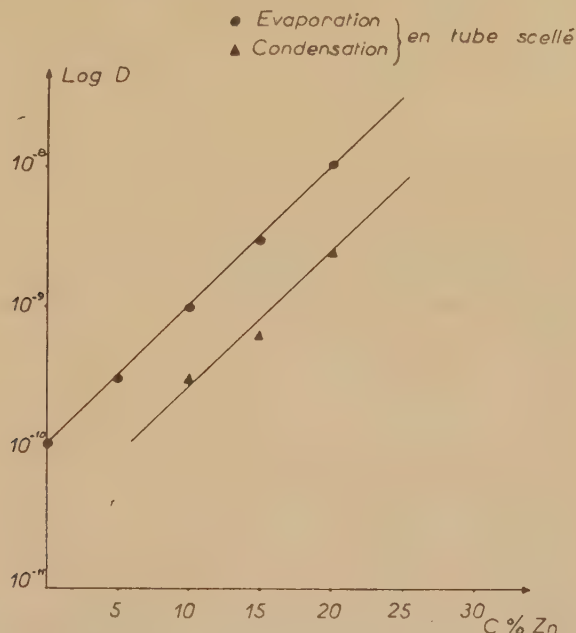


Fig. 23. — Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration à 800° C.

Le coefficient de diffusion déterminé par la méthode d'évaporation sous vide dynamique paraît donc légèrement supérieur à celui déterminé par la méthode d'évaporation en tube scellé. Ceci tiendrait à une concentration des lacunes légèrement plus grande sous vide dynamique que sous vide statique.

2. Interprétation de la différence entre les coefficients de diffusion avec enrichissement et avec appauvrissement en zinc.

Le rapport δ étant différent de 1, le phénomène de diffusion ne peut être considéré comme réversible au point de vue thermodynamique. En effet, la méthode que nous avons employée pour déterminer les coefficients de diffusion étant basée sur une extrapolation à variation nulle de concentration aurait respecté la réversibilité du phénomène si celle-ci avait existé. La différence que nous constatons entre D_A et D_E n'est donc pas attribuable à la méthode.

Pour interpréter ce résultat nous avons dû d'abord déterminer si le mécanisme de diffusion est le même quand la diffusion se produit avec appauvrissement ou avec enrichissement en zinc.

Dans ce but, nous avons déterminé pour une même concentration la chaleur d'activation correspondant à chacun de ces processus. Si ces deux chaleurs d'activation ont la même valeur, nous pouvons penser que le mécanisme est le même dans les deux cas.

Les courbes de la figure 24 résument nos résultats. A 800° C pour un laiton à 15 % nous avons trouvé les valeurs numériques suivantes :

Sens de diffusion.	Chaleur d'activation Q (kcal/at-g).	Constante d'Arrhenius D_0 (cm ² /s).
Appauvrissement en zinc.....	34 ± 3	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$
Enrichissement en zinc.....	36 ± 3	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$

On voit que, dans les limites de précision de nos mesures, les chaleurs d'activation sont les mêmes pour les deux sens de diffusion. La différence des vitesses de diffusion provient de D_0 . Nous en concluons que le méca-

nisme de diffusion est le même. Si l'on admet que ce mécanisme est le mécanisme lacunaire, cette différence reflète la différence des concentrations des lacunes correspondant aux deux sens de diffusion. Si on admet que D_0 est proportionnel à la concentration des lacunes on peut proposer l'interprétation suivante :

Au cours de la diffusion avec appauvrissement en zinc la concentration de lacunes dans la zone de diffusion est limitée par leur précipitation; elle est supérieure à la concentration d'équilibre de ces lacunes.

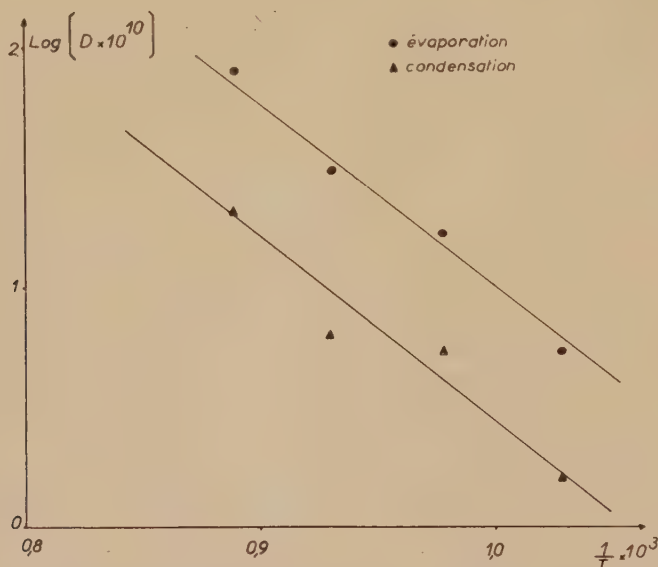


Fig. 24. — Détermination de la chaleur d'activation de diffusion avec appauvrissement et enrichissement en zinc. Concentration 15 % Zn.

Au contraire, au cours de la diffusion avec enrichissement en zinc, la vitesse de diffusion du zinc étant supérieure à celle du cuivre, il y a constamment destruction de lacunes par suite de la diffusion et la concentration de ces dernières est inférieure à leur concentration d'équilibre thermodynamique.

Or le coefficient de diffusion, pour une concentration et une température donnée, est proportionnel à la concentration des lacunes; le coefficient de diffusion avec appauvrissement en zinc doit donc être supérieur au coefficient de diffusion avec enrichissement comme nous le constatons.

3. Concentration des lacunes dans la zone de diffusion avec enrichissement en zinc.

En nous basant sur le mécanisme que nous précisons ci-dessus, la détermination de δ permet d'apprécier la concentration des lacunes dans la zone de diffusion avec enrichissement en zinc.

Nous savons en effet que

$$n_{\infty} \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ lacune/atome,}$$

or

$$\frac{n_{\infty}}{v_{\infty}} = \delta, \quad \text{d'où} \quad v_{\infty} \simeq 10^{-2} \text{ lacune/atome à } 800^{\circ} \text{ C.}$$

Meechan et Egglestone [25] ont déterminé, par mesure de résistivités, la concentration d'équilibre des lacunes dans le cuivre; ils ont trouvé $2 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} . Cette valeur doit être voisine de la concentration des lacunes dans les laitons α . Par suite des imperfections réticulaires dues à la présence de deux sortes d'atomes dans le réseau cristallin, la concentration des lacunes dans les laitons α est vraisemblablement légèrement supérieure à celle des lacunes dans le cuivre.

Nous constatons donc que, au cours de la diffusion avec enrichissement en zinc, la concentration des lacunes reste très voisine de la concentration d'équilibre, ce qui souligne le caractère irréversible du processus de diffusion.

Ces résultats nous permettent également de déterminer la sursaturation σ des lacunes dans la zone de diffusion avec appauvrissement en zinc. En effet, la valeur de la concentration des lacunes déterminée par mesure de résis-

tivités est la valeur n_0 correspondant à l'équilibre. Donc

$$\sigma = \frac{C - C_0}{C_0} \simeq \frac{5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \simeq 20.$$

Cette valeur est notablement supérieure à celle admise par certains auteurs [26], [27], [28].

Cependant il faut remarquer que la valeur déterminée par ces auteurs correspond à la concentration des lacunes sur la paroi même des porosités. Il est évident que la concentration sur cette surface est très voisine de la concentration d'équilibre C_0 . La concentration des lacunes que nous avons appelée n_x est celle qui existe entre les porosités, loin de celles-ci.

Remarquons que la grande différence entre D_E et D_A permet de proposer une explication de la différence existant entre les valeurs du coefficient de diffusion déterminées par la méthode d'évaporation et par la méthode du couple soudé. En effet dans le premier cas la diffusion se fait avec appauvrissement en zinc tandis que dans le second cas la diffusion se fait avec enrichissement dans une partie de la zone de diffusion et appauvrissement dans l'autre partie.

Enfin, notons que l'ensemble de nos résultats est fondé sur l'hypothèse du mécanisme de diffusion par lacunes. L'accord de ces résultats avec la valeur de la concentration des lacunes obtenue indépendamment de cette hypothèse constitue une justification *a posteriori*. Le mécanisme de diffusion dans les laitons α serait donc le mécanisme par lacunes.

CHAPITRE III.

INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LA VITESSE DE DIFFUSION.

Dans ce chapitre nous étudions l'effet de certaines impuretés sur l'évaporation sous vide du zinc dans les laitons α .

Dans une première partie nous nous intéressons aux pertes de poids dues au départ de zinc. Nous en étudions les variations en fonction des trois variables température, teneur en zinc du laiton et teneur en impureté. Nous avons d'abord étudié le cas de l'impureté antimoine que nous soupçonnions d'influencer notablement la vitesse d'évaporation en raison de sa valence positive élevée et de sa grande masse atomique.

Nous étudions ensuite les pertes de poids en présence d'autres impuretés de valence, de solubilité dans les laitons et de diamètre atomique, variables :

- arsenic et phosphore pentavalents comme l'antimoine;
- silicium tétravalent;
- aluminium trivalent.

Dans une deuxième partie nous étudions micrographiquement l'influence des impuretés.

Enfin, dans une note complémentaire, nous montrons l'influence des additions sur l'effet Kirkendall-Smigelskas dans le cas des laitons.

I. — PRÉPARATION DES ALLIAGES.

Nous avons introduit les impuretés dans les laitons par fusion d'un mélange convenable de cuivre, de zinc et d'un alliage-mère cuivre-impureté contenant nominaleme nt 1 % d'impureté.

Nous avons fait les fusions par chauffage haute fréquence sous atmosphère contrôlée d'azote.

Nous soumettions après martelage les lingots ainsi obtenus à un recuit d'homogénéisation de 24 h à 800° C.

Nous avons préparé l'alliage-mère de phosphore en chauffant à 400° C pendant 48 h du cuivre en tournures en présence de 1 % de phosphore dans un tube scellé sous vide de manière à obtenir du cuivre couvert de phosphure de cuivre, puis nous avons fondu sous atmosphère inerte le produit ainsi obtenu.

Les autres alliages-mères ont été préparés par fusion d'un mélange de cuivre et d'impureté. Nous avons fait ces fusions sous atmosphère inerte d'azote pour l'arsenic et l'antimoine ou sous vide pour le silicium et l'aluminium.

II. — ÉTUDE PONDÉRALE.

1. Influence de l'antimoine.

Nous avons étudié les variations de la quantité Δm de zinc perdue par unité de surface au bout de 1 h par la méthode d'évaporation sous vide dynamique.

La courbe de la figure 25 représente à 780° C les variations de Δm en fonction de la teneur en antimoine pour un laiton 70/30. On voit que la perte de poids est sensiblement indépendante de la teneur en antimoine quand celle-ci est inférieure à 0,005 atome %. Puis pour des teneurs comprises entre 0,005 et 0,02 atome % la perte de poids croît très rapidement quand la teneur en addition augmente. Enfin, pour des teneurs en antimoine supérieures à 0,02 atome % la perte de poids est sensiblement constante.

La courbe de la figure 26 représente les variations de Δm , en fonction de la teneur en antimoine pour un laiton 80/20, à 780° C. Cette courbe présente une pente constamment croissante quand la teneur en addition augmente. Elle est analogue à la première partie de la précédente.

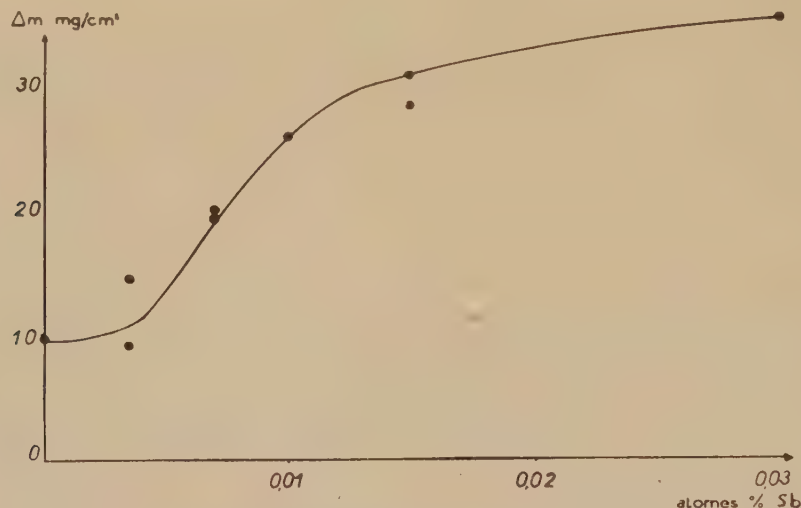


Fig. 25. — Variation de la perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30. Influence de l'antimoine à 780° C.

Enfin la courbe de la figure 27 représente Δm pour des laitons 90/10 de teneurs variables en antimoine. On voit que Δm est indépendant de la quantité d'addition (dans le domaine étudié des concentrations en antimoine). Ces trois courbes présentent une analogie frappante : chacune est la partie initiale de la précédente.

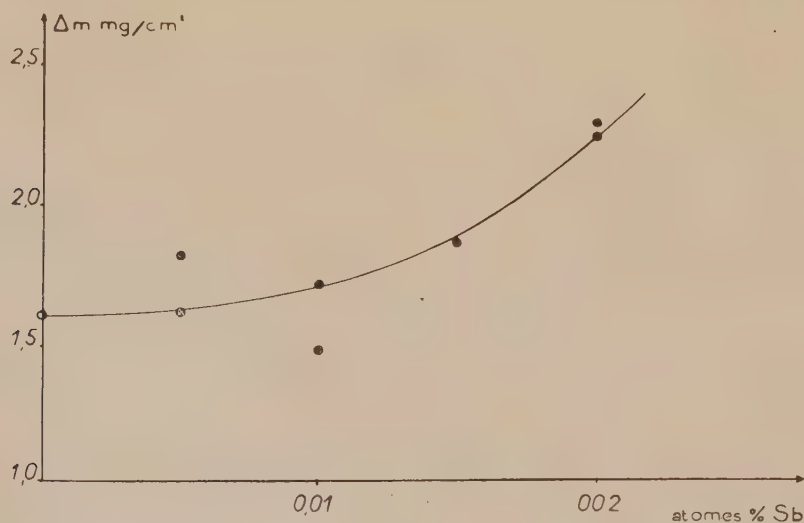


Fig. 26. — Variation de la perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 80/20. Influence de l'antimoine à 780° C.

Pour vérifier ceci nous avons tracé la courbe relative à un laiton 75/25. Elle est représentée par la figure 28. On voit que, effectivement, si l'on se limite aux concentrations inférieures à 0,05 % en poids d'antimoine (0,03 atome %), elle constitue une partie de la courbe relative aux laitons 80/20 mais que, en la poursuivant pour des teneurs supérieures en addition on obtient une courbe analogue à la courbe entière tracée pour les laitons 70/30.

L'influence de la teneur en zinc suggère que le zinc joue lui-même le rôle d'une addition peu active.

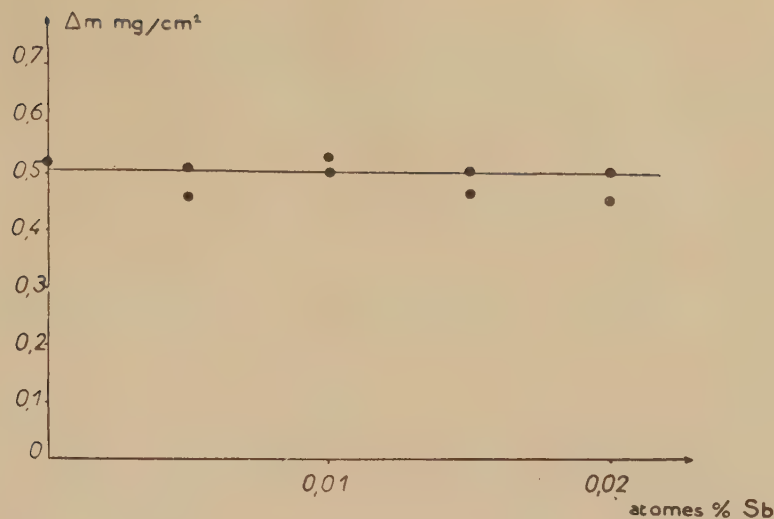


Fig. 27. — Variation de la perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 90/10. Influence de l'antimoine à 780° C.

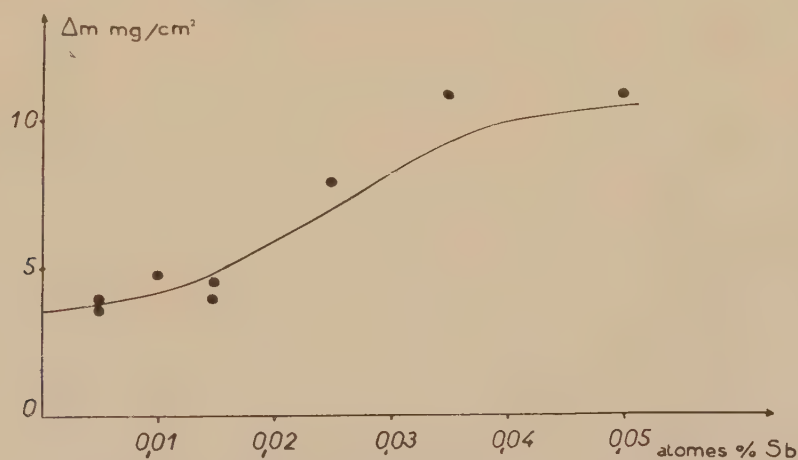


Fig. 28. — Variation de la perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 75/25. Influence de l'antimoine à 780° C.

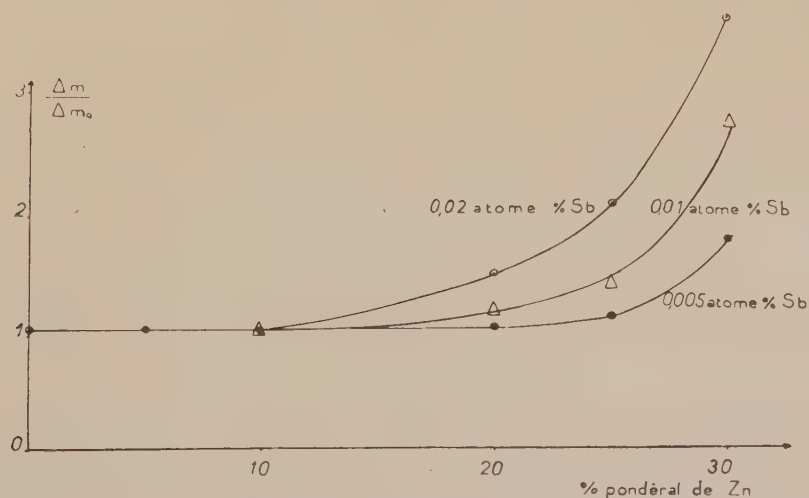


Fig. 29. — Effet d'une concentration donnée d'antimoine en fonction de la teneur en zinc d'un laiton.

Les courbes de la figure 29 représentent les variations du rapport $r = \frac{\Delta m}{\Delta m_0}$, Δm étant la perte de poids d'une éprouvette contenant de l'antimoine et Δm_0 la perte de poids d'une éprouvette de même teneur en zinc et de même surface ne contenant pas d'antimoine, le chauffage de diffusion étant identique en durée et température dans les deux cas.

Ces courbes montrent que l'antimoine n'influence notablement la diffusion pour les teneurs envisagées que pour des laitons contenant plus de 10 % de zinc.

D'autre part on peut remarquer que les courbes correspondant aux différentes teneurs en antimoine présentent la même allure.

Afin de préciser le rôle de la masse atomique de l'addition et de sa valence, nous avons étudié les pertes de poids pour d'autres éléments. Nous avons choisi des laitons 70/30 où l'influence de l'addition est grande.

2. Influence de l'arsenic.

Les courbes des figures 30, 31 et 32 représentent les pertes de poids Δm en fonction de la teneur en arsenic et ceci pour différentes températures.

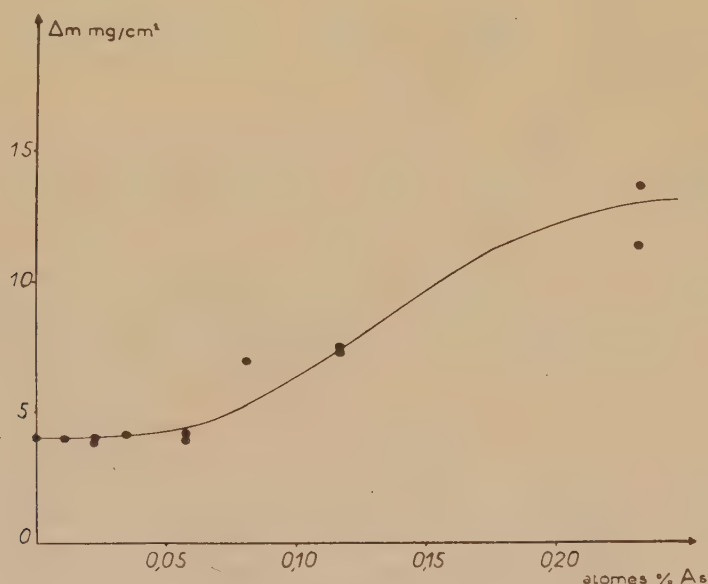


Fig. 30. — Perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30. Influence de l'arsenic à 670° C.

On voit que l'allure des courbes est la même quelle que soit la température et que le rapport $r = \frac{\Delta m}{\Delta m_0}$ défini plus haut est, aux erreurs d'expériences près, indépendant de la température.

D'autre part si l'on compare les pertes de poids aux pertes de poids en présence d'antimoine, on constate que l'addition arsenic est moins active que l'addition antimoine (pour une même teneur en élément d'addition). La comparaison des courbes des figures 29 et 25 montre que le rapport de la perte de poids en présence d'arsenic à la perte de poids dans un laiton pur pour une addition de 0,03 atome % d'arsenic est voisin de 1,2.

Enfin si l'on considère la valeur maximum r_M de r correspondant au palier horizontal supérieur des courbes, on voit que cette valeur est de 4 pour l'arsenic, valeur sensiblement égale à celle (3,5) correspondant à l'antimoine.

3. Influence du phosphore.

Les courbes des figures 33, 34 et 35 résument nos résultats relatifs à l'influence du phosphore sur la perte de poids à différentes températures.

On constate que les courbes sont qualitativement identiques à celles relatives à l'influence de l'antimoine et de l'arsenic.

Comme nous l'avons constaté pour l'arsenic, l'influence de l'élément d'addition est indépendante, dans les limites de précision de nos mesures, de la température de la diffusion.

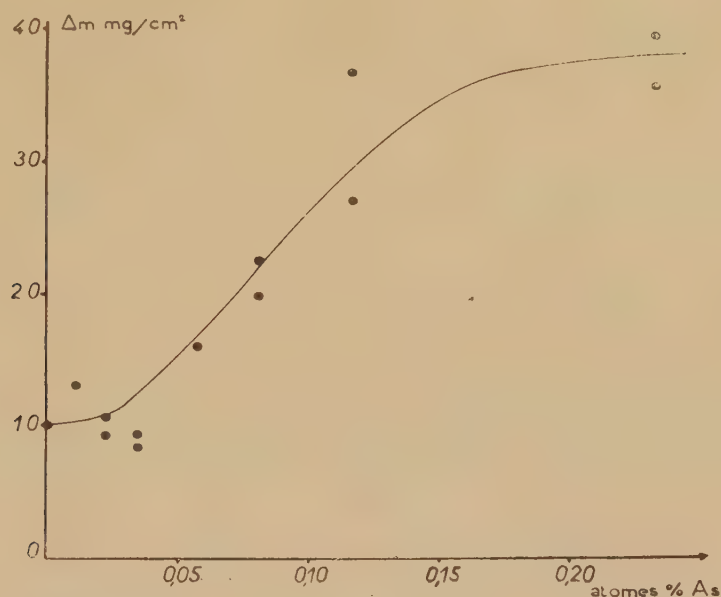


Fig. 31. — Perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30.
Influence de l'arsenic à 780° C.

On voit que pour une addition de 0,03 % de phosphore, $r_p = 2$. Le phosphore est donc plus actif que l'arsenic et moins actif que l'antimoine.

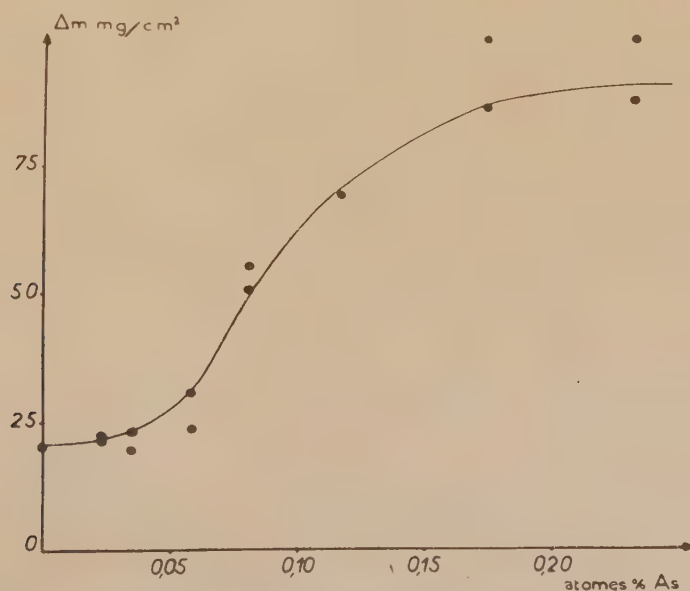


Fig. 32. — Perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30.
Influence de l'arsenic à 850° C.

D'autre part r_M atteint environ 8, valeur supérieure à celle constatée pour l'arsenic et l'antimoine.

4. Conclusions relatives à l'influence comparée des éléments pentavalents.

On peut résumer par le tableau suivant les résultats précédents :

Impureté x .	Sb.	As.	P.
r_x pour 0,03 at %	3,5	1,2	2
r_M	3,5	4	8

On voit que le rapport r_x est minimum pour l'arsenic : or la masse atomique de cet élément est 75, c'est la plus voisine de celle du cuivre ($\text{Cu} = 64$) et du zinc ($\text{Zn} = 65$). Si l'on appelle M_x la masse atomique de l'élément x , on peut établir le tableau suivant :

x .	Sb.	As.	P.
$M_{\text{Cu}} - M_x$ ou $M_x - M_{\text{Cu}}$	57	10	33
r_x	3,5	1,2	2

qui suggère que, dans la partie ascendante des courbes représentant la variation de Δm en fonction de la teneur en élément d'addition et pour une teneur donnée en élément d'addition, l'ampleur de l'influence de celui-ci varierait comme la différence entre la masse atomique des éléments constitutifs du laiton et la masse atomique de l'élément d'addition.

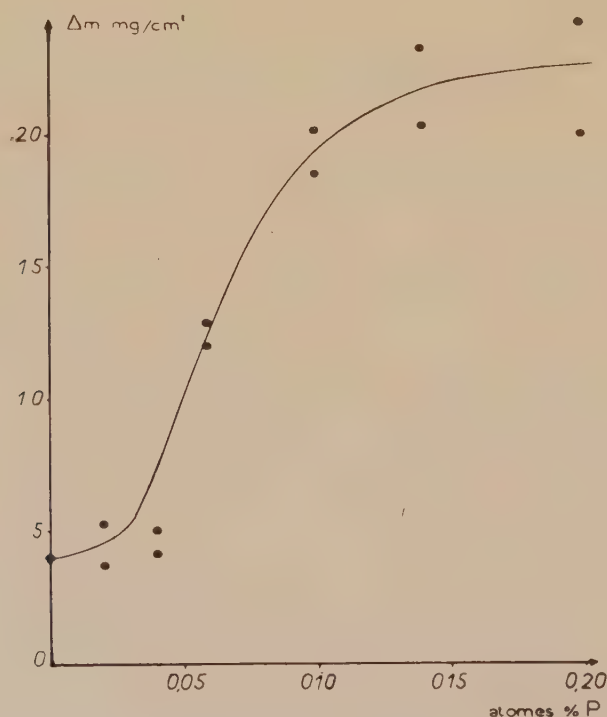


Fig. 33. — Perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30. Influence du phosphore à 670° C.

D'autre part la comparaison des valeurs de r_M correspondant aux différentes additions montre que r_M varie dans le même sens que la solubilité de l'addition dans le cuivre (et donc probablement dans les laitons α).

Soulignons, pour terminer, que l'ensemble de ces constatations met en évidence l'importance de l'influence sur la diffusion des distorsions introduites dans l'alliage par les impuretés.

5. Influence du silicium et de l'aluminium.

Les courbes des figures 36 et 37 représentant l'influence du silicium sur les pertes de poids pour des laitons 70/30 montrent qu'il faut atteindre des additions supérieures à 0,5 % pour produire un effet notable sur la diffusion dans ces laitons.

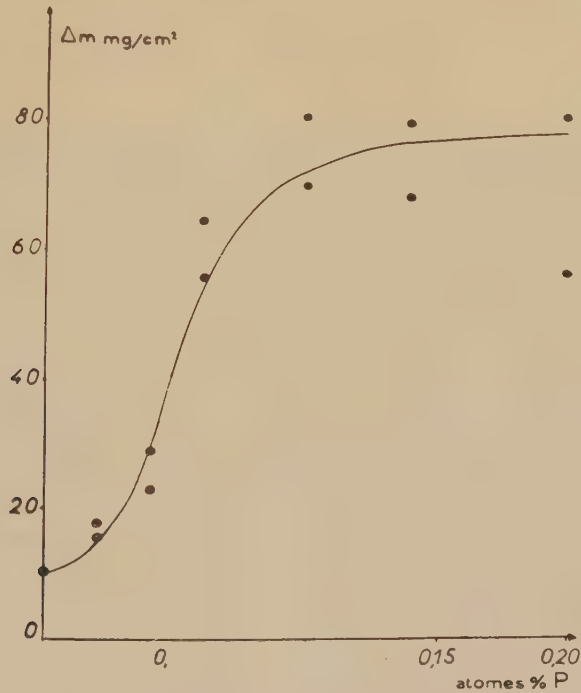


Fig. 34. — Perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30. Influence du phosphore à 78°C.

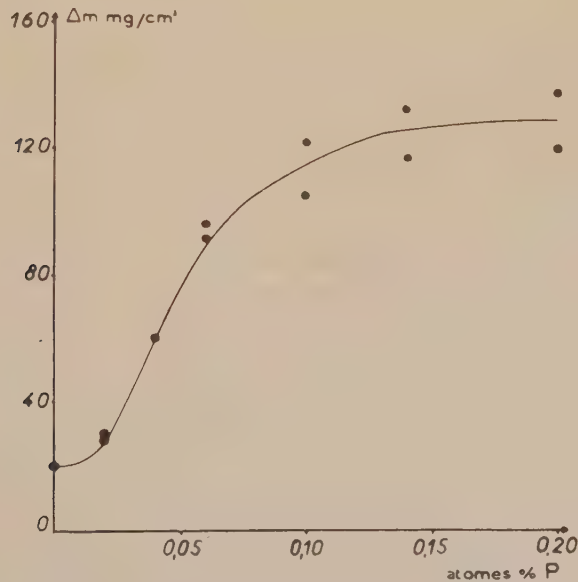


Fig. 35. — Perte de poids par évaporation sous vide dynamique du zinc d'un laiton 70/30. Influence du phosphore à 85°C.

Enfin, pour des teneurs en aluminium atteignant jusqu'à 2 atomes % nous n'avons constaté aucune influence notable de l'addition sur la diffusion dans les laitons 70/30.

Ces résultats montrent que l'influence d'une addition sur la diffusion dans les laitons α dépend très large-

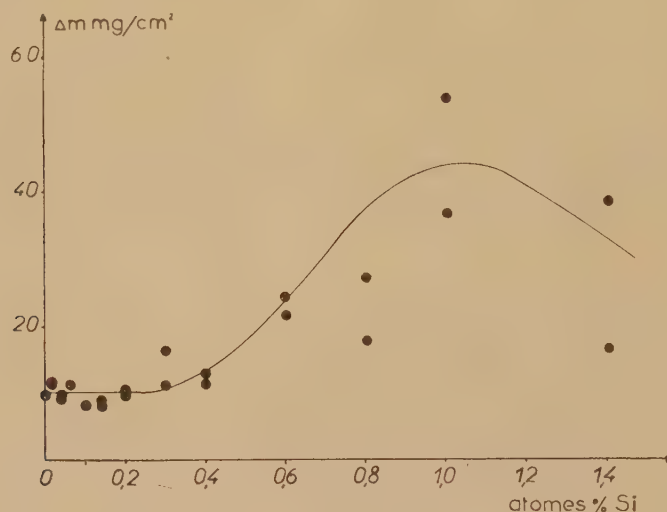


Fig. 36. — Influence du silicium sur la perte de poids par évaporation sous vide du zinc d'un laiton 70/30. 1 h à 780° C.

ment de la valence de l'élément introduit. Les variations en fonction de la solubilité et de la masse atomique que nous signalions auparavant ne sont que des effets secondaires vis-à-vis de celui de la valence.

Pour conclure la première partie de ce chapitre nous dirons que l'influence des traces d'impuretés (teneurs de l'ordre de 0,01 atome %) sur la diffusion dans les laitons α n'est sensible que pour des laitons suffisamment

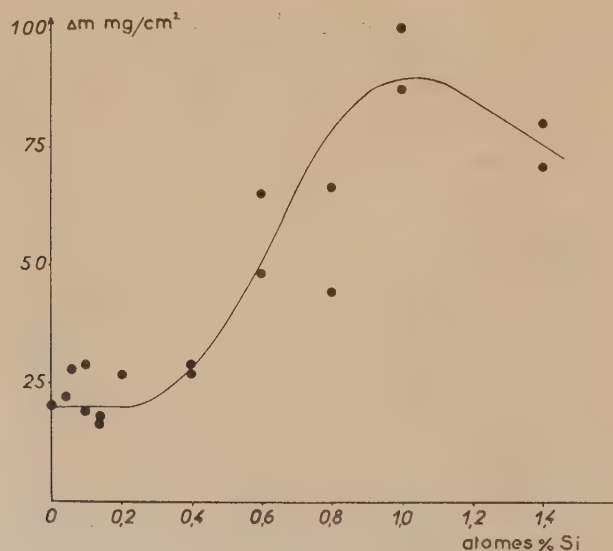


Fig. 37. — Influence du silicium sur la perte de poids par évaporation sous vide du zinc d'un laiton 70/30. 1 h à 850° C.

riches en zinc et pour les éléments de valence élevée et que, secondairement, cette influence est la plus importante pour les éléments de plus forte masse atomique. Pour les éléments étudiés cette influence se traduit par une augmentation de la vitesse de diffusion.

III. — ÉTUDE MICROGRAPHIQUE.

Les figures 38, 39, 40, 41 et 42 représentent après diffusion l'aspect microscopique de la surface d'éprouvettes contenant différents éléments.

Notons tout d'abord que les trois premières qui se rapportent respectivement aux additions pentavalentes antimoine, arsenic et phosphore diffèrent profondément des deux dernières relatives au silicium et à l'aluminium. Comme dans l'étude pondérale, nous retrouvons ici les différences liées à la valence de l'élément.

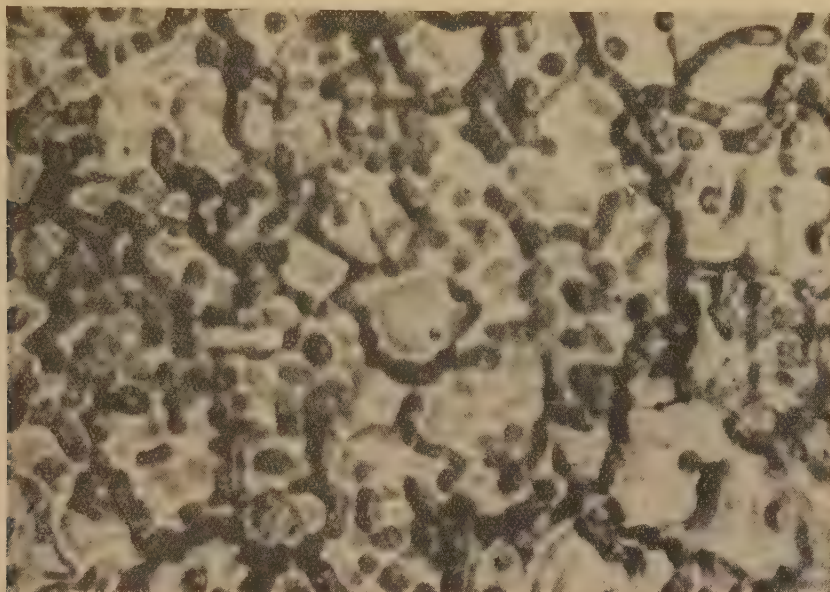


Fig. 38. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 à 0,03 atome % d'antimoine après évaporation sous vide du zinc. 1 h à 780° C. ($\times 640$)

Si l'on compare les figures 37, 38 et 39 à celles représentant la surface d'une éprouvette ne contenant pas d'addition (*fig. 10*), on constate qu'en présence d'addition les porosités s'accumulent en chapelets aux joints de grains alors qu'en l'absence d'addition les porosités sont réparties au hasard sur la surface des grains sans accumulation notable aux joints.

Cette accumulation des porosités aux joints de grains rappelle à un degré moindre les décohésions intergranulaires constatées après diffusion dans les laitons bruts de coulée. Remarquons que dans les deux cas le phénomène s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de diffusion. Ceci fait supposer qu'il s'agirait d'une diffusion intergranulaire.

On constate en outre sur les micrographies que les porosités sont beaucoup plus nombreuses dans le cas de l'antimoine que dans celui de l'arsenic et du phosphore et sensiblement aussi nombreuses pour le phosphore et pour l'arsenic. Or les teneurs en impureté sont, en atome %, 0,03 pour l'antimoine, 0,05 pour l'arsenic et 0,10 pour le phosphore.

La quantité de porosités aux joints de grains croît du phosphore à l'antimoine alors que la teneur décroît : c'est donc ce dernier qui est le plus efficace et le phosphore qui l'est le moins. Cet ordre de classement laisse à penser que ce serait l'atome le plus lourd et le plus gros qui serait le plus efficace.

IV. — INTERPRÉTATION.

L'étude pondérale aussi bien que l'étude micrographique soulignent l'importance de la valence ainsi que de la masse atomique de l'addition en ce qui concerne l'influence de celle-ci sur la vitesse de diffusion avec appauvrissement en zinc dans les laitons α .

Or W. Hume-Rothery a été conduit, au cours d'une étude sur les domaines de stabilité des solutions solides, à considérer un alliage comme défini par sa concentration électronique et le rapport des diamètres des atomes

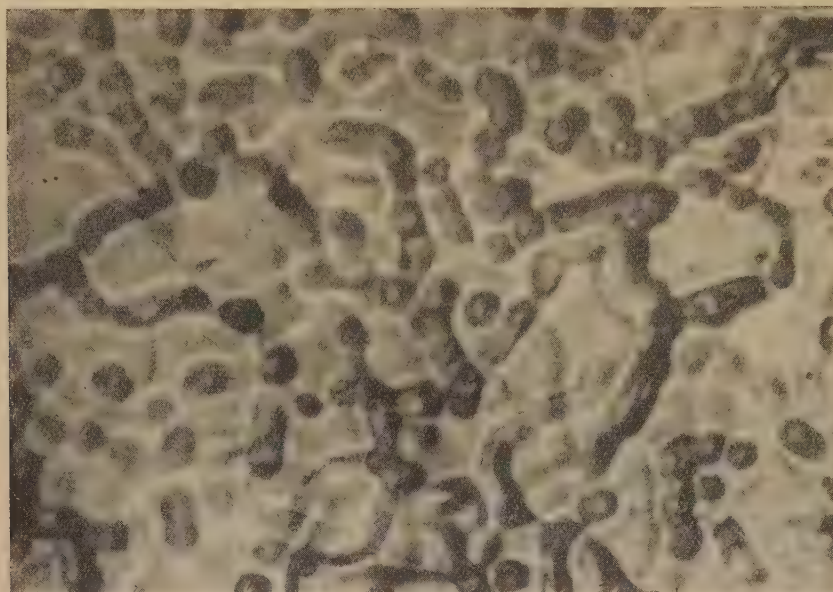


Fig. 39. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 à 0,05 atome % d'arsenic après évaporation sous vide du zinc. 1 h à 780° C. ($\times 640$)

de ses constituants. Ces caractéristiques étant voisines de celles qui se sont révélées importantes dans notre travail, il nous a paru intéressant de rapprocher nos résultats de ceux de Hume-Rothery [29].

On sait que d'après cet auteur, la limite supérieure de concentration des solutions solides primaires dans le cuivre est indépendante de la nature du deuxième élément si l'on exprime cette concentration en électrons par

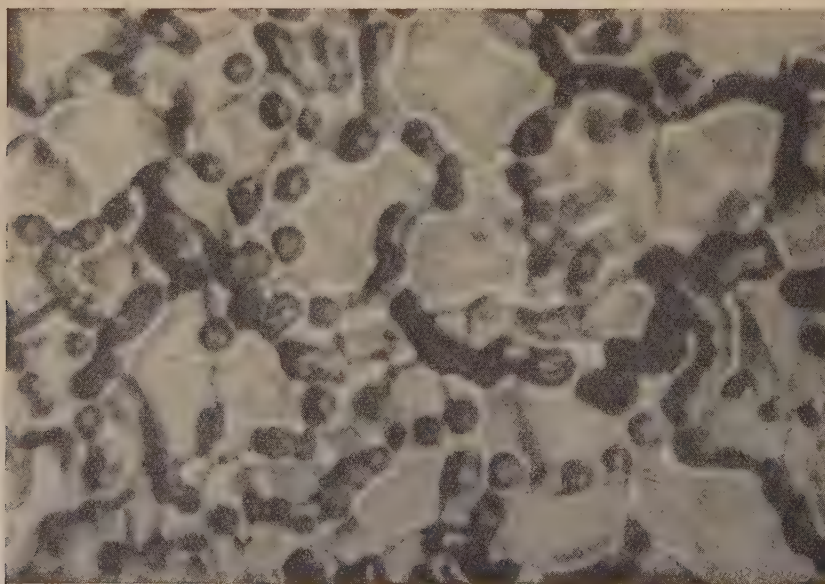


Fig. 40. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 à 0,10 atome % de phosphore après évaporation sous vide du zinc. 1 h à 780° C. ($\times 640$)

atome, ou plus précisément en électrons par maille réticulaire, cette loi n'étant convenablement vérifiée que si le deuxième élément a un diamètre atomique différent de moins de 15 % de celui du cuivre.

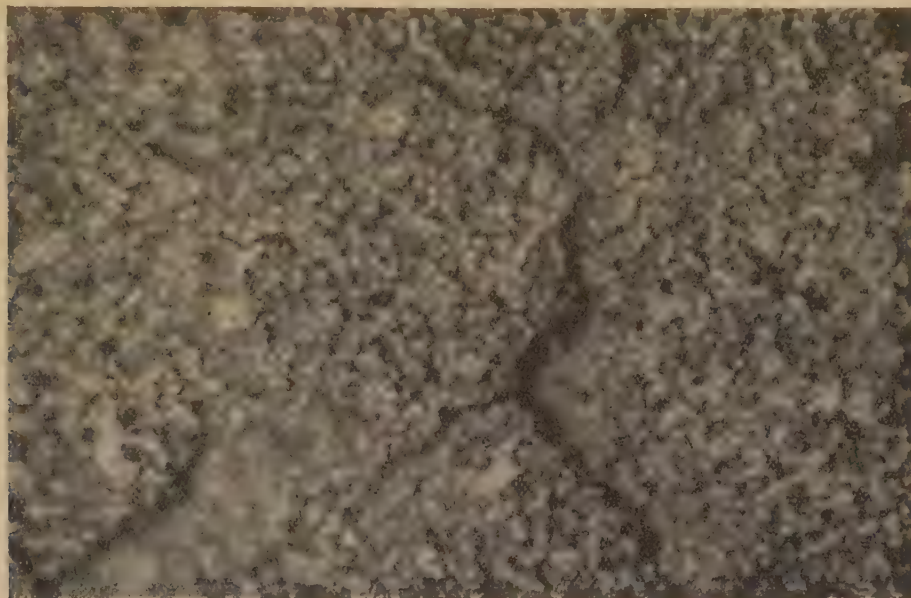


Fig. 41. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 à 0,10 atome % de silicium après évaporation sous vide du zinc. 1 h à 780° C. ($\times 640$)

Admettons donc par analogie que la vitesse de diffusion augmente en même temps que la concentration électronique.

D'après ceci, l'introduction d'un élément de valence supérieure à 2 augmente la concentration électronique et donc la vitesse de diffusion, ce qui est bien conforme à nos constatations.



Fig. 42. — Surface d'une éprouvette de laiton 70/30 à 1 atome % d'aluminium après évaporation sous vide du zinc. 1 h à 780° C. ($\times 640$)

Calculons alors la concentration électronique correspondant à un laiton 70/30 à 0,03 atome % d'une addition pentavalente; nous trouvons 1,301 contre 1,300 pour le laiton ne contenant pas d'addition.

Cette concentration électronique correspond à un laiton pur à 30,1 % de zinc dans lequel la vitesse de diffusion est très voisine de celle des laitons à 30 % et ne permet pas d'expliquer les pertes de poids 1,2 à 3,5 fois supérieures qu'on constate en présence d'addition.

Il apparaît donc que l'addition d'éléments étrangers n'influe pas sur la vitesse de diffusion uniquement par l'intermédiaire de la concentration électronique.

L'introduction d'un atome de valence v dans le réseau du laiton y apporte un ion de charge positive égale à v .

Dans son voisinage, pour maintenir la neutralité électrique de l'alliage, il y aurait accumulation d'électrons. Ceci aurait pour conséquence de porter la concentration électronique à une valeur très élevée incompatible avec l'existence de la phase α du laiton. Or, nous n'avons jamais constaté de précipités d'une seconde phase.

Il paraît donc raisonnable d'admettre que l'ion d'addition crée dans son voisinage un certain nombre de lacunes, ce qui a pour conséquence de maintenir statistiquement aussi uniforme que possible la concentration des charges positives et de ramener la concentration électronique à une valeur inférieure à 1,4, limite de la phase α .

Évaluons une limite supérieure n de la concentration de lacunes créées ainsi.

Soit C la concentration atomique de l'addition substituée au cuivre. Elle provoque une augmentation de concentration électronique égale à

$$(v - 1) C$$

et si C est petit, pour un laiton 70/30 de concentration électronique 1,30, le nombre de lacunes formées est de

$$n \simeq \frac{(v - 1) C}{1,30}.$$

Dans le cas de 0,03 atome % d'antimoine, d'arsenic ou de phosphore, nous obtenons

$$n \simeq 10^{-3} \text{ lacune/atome.}$$

Or, nous avons vu que, au cours de la diffusion avec appauvrissement en zinc, la concentration des lacunes est de l'ordre de 0,05 par atome.

L'augmentation de la densité moyenne des lacunes est négligeable vis-à-vis de la densité des lacunes en l'absence d'impureté et ne permet pas de justifier l'augmentation de la vitesse de diffusion constatée.

Il faut donc admettre que l'action de l'impureté ne se produit pas uniformément dans la masse de l'alliage mais doit se localiser en certains points ou en certaines zones où l'impureté s'est accumulée et où sa concentration est suffisante pour provoquer les augmentations constatées de la vitesse de diffusion.

La micrographie montre que ces zones sont constituées par les joints.

V. — CONCLUSIONS.

Le mécanisme d'action des éléments d'additions envisagés paraît donc être le suivant :

Ces éléments élargissent la zone cristallographiquement très imparfaite que constituent les joints intergranulaires. De plus elles en augmentent l'imperfection en favorisant la formation de lacunes de manière à maintenir aussi uniforme que possible la concentration des charges positives des ions métalliques.

Il en résulte que les joints présentent des accumulations de lacunes assez importantes pour constituer des germes de condensation des lacunes excédentaires produites par la diffusion. Ces germes en se développant produisent les cordons de porosités qu'on constate.

D'autre part, la densité de lacunes dans la région des joints intergranulaires est très supérieure à celle correspondant à un métal exempt d'impuretés. Ceci facilite la diffusion et explique l'augmentation de la vitesse de diffusion par les traces d'additions.

NOTE.

EFFET KIRKENDALL-SMIGELSKAS DANS LES COUPLES CUIVRE-LAITON EN PRÉSENCE D'ADDITIONS.

Au cours d'expériences préliminaires sur l'effet Kirkendall-Smigelskas nous avons constaté que certaines additions comme le phosphore ou l'arsenic modifient notablement la diffusion. Ces expériences, bien qu'elles aient été insuffisamment précises pour nous permettre d'étudier d'une manière détaillée l'influence de faibles additions sur la diffusion, ont cependant attiré notre attention sur cette action et ainsi posé le problème; c'est pourquoi nous les rapporterons ici.

Kirkendall et Smigelskas [8] ont montré que des repères insérés à l'interface d'une soudure cuivre-laiton α se déplacent vers le laiton au cours de la diffusion entre ces deux métaux. Ils attribuent ce phénomène à la différence des vitesses de diffusion du cuivre et du zinc. Ce dernier élément diffuse plus vite que le cuivre ne vient le remplacer, de sorte que certains nœuds du réseau du laiton primitif se trouvent inoccupés.

La destruction des lacunes en surnombre ainsi créées par la diffusion peut se produire par deux processus différents : soit leur annihilation aux dislocations, soit leur ségrégation en porosités microscopiques. Le premier processus conduit à l'effet Kirkendall-Smigelskas maximum, c'est-à-dire à une contraction du laiton égale au volume occupé par le zinc qui en est parti. Le second processus conduit à un effet Kirkendall-Smigelskas nul.

L'étude de l'effet Kirkendall-Smigelskas permet donc d'apprécier la proportion de lacunes excédentaires détruites par chacun des processus indiqués.

Nous avons fait cette étude au cours de la diffusion en présence des éléments phosphore et arsenic.

Nous avons préparé des alliages cuivre-phosphore à 0,015, 0,03, 0,06, 0,25, 0,50 et 1 % de phosphore ainsi que des laitons à 35 % de zinc contenant 0,015 et 0,06 % de phosphore.

Nous avons également préparé des alliages cuivre-arsenic à 0,06 et 0,50 % d'arsenic.

Ces alliages ont été fondus en creuset de graphite au four à induction, sous atmosphère d'argon.

Les métaux de départ étaient du cuivre électrolytique et du zinc distillé à 99,99 % de pureté. Le phosphore était apporté à l'aide d'un alliage-mère à 5 % de phosphore.

Les alliages ainsi obtenus ont ensuite été homogénéisés.

Nous avons alors préparé des éprouvettes composées d'une plaquette de laiton soudée entre deux plaquettes de cuivre. Les interfaces cuivre-laiton étaient repérées par des grains de poudre de molybdène introduits au moment de la soudure que nous pratiquions par chauffage sous vide à 700° C pendant 1 h dans une petite presse à vis.

Nous avons réalisé quatre types d'éprouvettes :

- Type I : Cuivre au phosphore-laiton pur;
- » II : Cuivre pur-laiton au phosphore;
- » III : Cuivre au phosphore-laiton au phosphore;
- » IV : Cuivre à l'arsenic-laiton pur.

Sur chaque éprouvette, nous avons pratiqué une section perpendiculaire aux interfaces. Nous l'avons polie électrolytiquement et nous avons déterminé sous le microscope la distance d_0 avant diffusion entre les deux interfaces matérialisés par les grains de poudre de molybdène.

Nous avons alors soumis les éprouvettes ainsi obtenues au recuit de diffusion qui a été effectué à $800 \pm 5^\circ$ C pendant 240 h. Au cours de ce recuit, les éprouvettes étaient contenues dans des tubes de silice scellés sous vide, de manière à éviter toute oxydation, et maintenus à température uniforme afin de supprimer la sublimation du zinc.

Après diffusion, la partie superficielle des sections pratiquées sur les éprouvettes a été éliminée pour supprimer les effets de bords et la nouvelle section, obtenue ainsi, polie électrolytiquement. Nous avons déterminé alors la nouvelle distance d des rangées de repères. Le déplacement de chaque interface a pour valeur

$$\Delta = \frac{1}{2}(d - d_0),$$

d et d_0 ont été déterminés chacun avec une incertitude de 0,01 mm. Il en résulte que Δ est déterminé à 0,01 mm près.

Les valeurs de Δ que nous avons obtenues sont les suivantes :

Pour les éprouvettes du type I.

% P.....	0,03	0,06	0,25	0,50	1,0
Δ (mm).....	0,12	0,11	0,09	0,08	0,07

Pour les éprouvettes du type II.

% P.....	0,015	0,06
Δ (mm).....	0,07	0,08

Pour les éprouvettes du type III.

% P.....	0,015	0,06
Δ (mm).....	0,08	0,08

Pour les éprouvettes du type IV.

% As.....	0,06	0,050
Δ (mm).....	0,12	0,09

On voit que le phosphore, introduit dans le cuivre seulement, amoindrit l'effet Kirkendall-Smigelskas suivant une loi décrite par les courbes (fig. 43).

Si l'on introduit du phosphore dans le laiton, que le cuivre en contienne ou non, l'effet Kirkendall-Smigelskas reste constant aux erreurs expérimentales près et sensiblement égal à celui qu'on observe pour 1 % de phosphore dans le cuivre seul (cette dernière teneur étant la limite de solubilité).

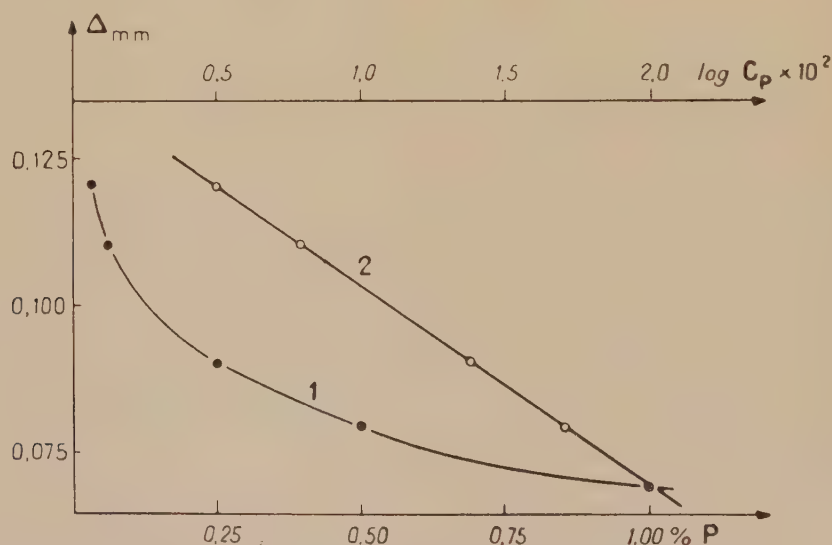


Fig. 43. — Variations du déplacement des repères.

Courbe n° 1 : en fonction de la concentration du cuivre en phosphore.

Courbe n° 2 : en fonction du logarithme de cette concentration.

Enfin si l'on remarque que la masse atomique de l'arsenic est sensiblement double de celle du phosphore, la comparaison des résultats obtenus grâce aux éprouvettes du type I et aux éprouvettes du type IV montre que, à concentration atomique égale, les additions phosphore et arsenic réduiraient sensiblement dans la même proportion l'amplitude de l'effet Kirkendall-Smigelskas. Cependant l'incertitude sur la mesure de Δ qui est de $\pm 0,01$ mm laisse ce résultat douteux.

Dans l'hypothèse du mécanisme de destruction des lacunes précisé au début de notre exposé, il apparaît donc que l'introduction de faibles teneurs de phosphore ou d'arsenic dans un laiton augmenterait la proportion des lacunes aboutissant à la formation de porosités. D'autre part la méthode d'étude n'est pas suffisamment précise pour permettre la comparaison de l'action des deux éléments d'addition utilisés. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode d'évaporation qui nous a conduit aux résultats exposés dans la première partie de ce chapitre.

CONCLUSIONS.

Au cours de notre travail nous avons étudié la diffusion dans les laitons α . Nous avons utilisé la « méthode d'évaporation » ainsi que la « méthode de condensation ».

Dans une première partie nous avons étudié ces méthodes en tant que procédés de détermination rigoureuse du coefficient de diffusion dans les laitons α .

Nous avons d'abord montré que les variations de poids de nos éprouvettes soumises à des traitements de diffusion, soit par « évaporation » soit par « condensation », ne sont affectées par aucun phénomène se produisant à la surface de ces éprouvettes.

Nous avons ensuite montré que pour des températures suffisamment élevées (800° C) les joints de grains ne jouent aucun rôle privilégié au cours de la diffusion dans les laitons α .

Nous avons vérifié, au moyen d'expériences faites sur des monocristaux sphériques de cuivre, que la diffusion dans les laitons α peut être considérée comme isotrope et nous proposons une explication de cette constatation. Cette explication est fondée sur le rôle des défauts réticulaires dans la diffusion.

Nous avons enfin montré que la vitesse d'évaporation n'est définie que dans la mesure où l'on précise :

1° les traitements mécaniques auxquels l'éprouvette a été soumise avant le chauffage de diffusion (ceci montre que la diffusion ainsi que d'autres propriétés liées aux défauts des solides dépendent de l'histoire du métal);

2° le sens de diffusion;

3° la nature et la teneur des impuretés contenues dans le métal.

L'ensemble de cette première partie nous a ainsi permis d'atteindre la rigueur que nous recherchions dans la détermination du coefficient de diffusion. Nous avons atteint cette rigueur en utilisant la valeur ρ_0 du rapport $\rho = \frac{\Delta m}{\Delta C}$. Nous avons déterminé cette valeur par extrapolation de ρ à variation nulle de concentration.

Δm , variation de poids de l'éprouvette par unité de surface;

ΔC , différence entre la concentration superficielle C_s et la concentration initiale C_0 de l'éprouvette.

Le coefficient de diffusion D est alors donné par la relation

$$D = \frac{\pi}{4t}(\rho_0)^2 \quad (t, \text{durée de diffusion}).$$

Dans une deuxième partie nous avons envisagé l'influence du sens de diffusion sur le coefficient de diffusion pour une composition et une température données.

Nous avons tout d'abord étudié ce point au moyen de la micrographie qui révèle une différence radicale entre les aspects des éprouvettes soumises soit à la diffusion avec appauvrissement, soit à la diffusion avec enrichissement en zinc.

L'interprétation quantitative de nos résultats micrographiques nous a permis, en nous fondant sur le mécanisme lacunaire de diffusion, d'apprécier la concentration des lacunes dans la zone où la diffusion se fait avec appauvrissement en zinc. Cette concentration n_∞ est de l'ordre de cinq lacunes pour 100 atomes.

Nous avons ensuite appliqué notre méthode d'extrapolation à variation nulle de concentration à l'étude du coefficient de diffusion en fonction du sens de diffusion.

Comme nous le laissaient prévoir les expériences préliminaires exposées dans le chapitre I et l'étude micrographique, le coefficient de diffusion avec appauvrissement en zinc D_A est différent du coefficient de diffusion avec enrichissement en zinc D_E .

Nous avons trouvé que le rapport $\delta = \frac{D_A}{D_E}$ est de l'ordre de 5. Ceci montre l'importance fondamentale du sens de diffusion dans le phénomène de diffusion.

Nous avons expliqué cette constatation dans l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion et nous en avons déduit la valeur correspondante v_z de la concentration des lacunes dans la zone de diffusion où la diffusion se produit avec enrichissement en zinc. Nous avons trouvé que v_z est de l'ordre d'une lacune pour 100 atomes.

Enfin, la comparaison de nos résultats numériques aux valeurs de la concentration n_0 des lacunes en équilibre dans le cuivre confirme ces résultats et légitime *a posteriori* l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion que nous avons faite.

La troisième partie de notre travail, consacrée à l'étude de l'influence des traces d'impuretés sur la diffusion avec appauvrissement en zinc dans les laitons α , nous a permis par une étude pondérale et une étude micrographique simultanées de montrer que certaines impuretés peuvent augmenter notablement la vitesse de diffusion et modifier profondément l'aspect de la surface des éprouvettes soumises à la diffusion par évaporation en faisant apparaître un effet de joint de grain très important.

Ces impuretés sont les éléments de valence positive élevée, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

Nous avons comparé l'effet de ces éléments à l'effet du silicium tétravalent et de l'aluminium trivalent. Le silicium augmente très légèrement le coefficient de diffusion tandis que l'aluminium est sans effet, dans le domaine des teneurs inférieures à 1 atome %.

Cette comparaison nous a suggéré une corrélation entre « l'efficacité » de l'impureté et sa valence. L'efficacité croîtrait avec la valence positive de l'impureté.

De plus la comparaison des effets des différents éléments pentavalents étudiés nous a conduit, aux très faibles teneurs, à relier « l'efficacité » d'un élément donné à la différence entre sa masse atomique et celle des constituants normaux de l'alliage. L'efficacité semble être d'autant plus grande que cette différence est elle-même plus élevée.

Enfin, une étude annexe de l'influence des additions sur l'effet Kirkendall-Smigelskas semble montrer que l'arsenic et le phosphore augmentent la proportion des lacunes aboutissant aux porosités microscopiques constatées.

En résumé, nous avons montré que les méthodes « d'évaporation » ou « de condensation » permettent une détermination rigoureuse du coefficient de diffusion dans les laitons α et nous avons utilisé ces méthodes pour mettre en évidence l'influence très importante sur la diffusion du sens de diffusion ainsi que des impuretés. L'ensemble de nos résultats confirme le mécanisme de diffusion par lacunes.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] J. S. DUNN, *J. Chem. Soc.*, t. 129, 1926, p. 2973.
 - [2] GERZRICKEN, FAINGOLD, ILKEVICH et SAKHAROV, *J. Phys. Appl. U. R. S. S.*, t. 10, 1940, p. 786.
 - [3] VAN LIEMPT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 64, 1945, p. 238.
 - [4] R. W. BALLUFFI et L. I. SEIGLE, *J. Appl. Phys.*, t. 25, 1954, p. 607.
 - [5] S. DARKEN et R. W. GURRY, *Physical Chemistry of Metals*, p. 443.
 - [6] G. T. HORNE et R. F. MEHL, *J. Metals*, t. 7, 1955, p. 88.
 - [7] A. ACCARY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 236, 1953, p. 2502.
 - [8] A. D. SMIGELSKAS et E. O. KIRKENDALL, *T. A. I. M. E.*, t. 171, 1947, p. 130.
 - [9] M. R. ACHTER et R. J. SMOLUCHOWSKI, *J. Appl. Phys.*, t. 22, 1951, p. 1260.
 - [10] R. FLANAGAN et R. J. SMOLUCHOWSKI, *J. Appl. Phys.*, t. 23, 1952, p. 785.
 - [11] B. H. ALEXANDER, R. W. BALLUFFI, M. H. BAWSON, H. P. KLING et F. D. ROSI, *U. S. Atomic Energy Commission Publ.*, S. E. P. 81, 1951.
 - [12] BRINKMAN, *Acta Met.*, t. 3, 1955, p. 140.
 - [13] SEITH, *Z. Elektrochem.*, t. 39, 1933, p. 538.
 - [14] P. H. MILLER et F. R. BANKS, *Phys. Rev.*, t. 61, 1942, p. 648.
 - [15] R. F. MEHL, *T. A. I. M. E.*, t. 122, 1936, p. 11.
 - [16] HOUDREMONT et SCHRADER, *Arch. Eisenhütten*, t. 8, 1935, p. 445.
 - [17] R. E. HOFFMANN et D. TURNBULL, *J. Appl. Phys.*, t. 23, 1952, p. 1409.
 - [18] GERZRICKEN et DEKTYAR, *J. Phys. Appl. U. R. S. S.*, t. 17, 1947, p. 881.
 - [19] YAMAUCHI, *J. Chem. Soc. Japan*, t. 52, 1931, p. 651.
 - [20] R. RESNICK et R. W. BALLUFFI, *J. Metals*, t. 7, 1955, p. 1004.
 - [21] BUCKLE et BLIN, *J. Inst. Metals*, t. 19, 1952, p. 385.
 - [22] BARNES, *Proc. Phys. Soc.*, t. 65, 1952, p. 512.
 - [23] C. ZENER, *J. Appl. Phys.*, t. 20, 1949, p. 951.
 - [24] C. WAGNER, *T. A. I. M. E.*, t. 4, 1952, p. 91.
 - [25] C. J. MEECHAN et R. G. EGGLESTONE, *Acta Met.*, t. 2, 1954, p. 681.
 - [26] R. W. BALLUFFI, *Acta Met.*, t. 2, 1954, p. 194.
 - [27] F. SEITZ, *Acta Met.*, t. 1, 1953, p. 355.
 - [28] J. BLIN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 239, 1954, p. 1293.
 - [29] W. HUME-ROTHERY, *The Structure of Metals and Alloys*, 1954.
 - [30] A. ACCARY et J. MONTUELLE (non publié).
-

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	I

CHAPITRE I.

ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION ET DE LA CONDENSATION DU ZINC DANS LES LAITONS α .

I. <i>Dispositif expérimental</i>	3
1. Diffusion par évaporation.....	3
2. Diffusion par condensation.....	4
II. <i>Théorie de l'étude quantitative de la diffusion par les méthodes d'évaporation et de condensation</i>	4
III. <i>Étude expérimentale de la méthode de diffusion par évaporation ou condensation</i>	5
1. État de surface.....	6
2. Concentration superficielle.....	6
3. Variation, en fonction du temps, de la perte de poids par évaporation.....	8
4. Rôle du joint de grain.....	8
5. Rôle des traitements mécaniques avant diffusion.....	9
6. Étude de l'influence de la direction cristallographique de diffusion sur la vitesse de diffusion.....	11
7. Influence du sens de diffusion.....	11
8. Variation de la vitesse de diffusion en fonction de la teneur en impuretés de l'alliage.....	12
IV. <i>Méthode rigoureuse de détermination du coefficient de diffusion fondée sur l'évaporation ou la condensation du zinc dans les laitons α</i>	12

CHAPITRE II.

INFLUENCE DU SENS DE DIFFUSION SUR LA VITESSE DE DIFFUSION.

I. <i>Étude micrographique</i>	17
1. Étude qualitative.....	17
2. Étude théorique quantitative.....	18
3. Résultats expérimentaux quantitatifs.....	20
II. <i>Étude pondérale de l'influence du sens de diffusion sur le phénomène de diffusion</i>	21
1. Calcul du coefficient de diffusion.....	21
2. Interprétation de la différence entre les coefficients de diffusion avec enrichissement et avec appauvrissement en zinc.....	23
3. Concentration des lacunes dans la zone de diffusion avec enrichissement en zinc.....	24

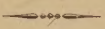
CHAPITRE III.

INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LA VITESSE DE DIFFUSION.

I. <i>Préparation des alliages</i>	27
II. <i>Étude pondérale</i>	27
1. Influence de l'antimoine.....	27
2. Influence de l'arsenic.....	30
3. Influence du phosphore.....	30
4. Conclusions relatives à l'influence des éléments pentavalents.....	32
5. Influence du silicium et de l'aluminium.....	33

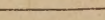
	Pages.
III. <i>Étude micrographique</i>	35
IV. <i>Interprétation</i>	35
V. <i>Conclusions</i>	38
<i>Note : Effet Kirkendall-Smigelskas dans les couples cuivre-laiton en présence d'additions</i>	39
CONCLUSIONS.....	41
BIBLIOGRAPHIE.....	43

DEUXIÈME THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Constitution électronique des éléments
et stabilité des phases métalliques.



Vu et approuvé :

Paris, le 10 décembre 1955.

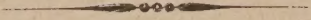
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN SARRAILH.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

55, Quai des Grands-Augustins, 55.

150900-56

Dépôt légal imprimeur 1957, n° 1206.

Dépôt légal éditeur 1957, n° 736.

Achevé d'imprimer le 31 décembre 1957.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
150900 Quai des Grands-Augustins, 55.

Imprimé en France.